

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000962

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-017725
Filing date: 26 January 2004 (26.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 6 日
Date of Application:

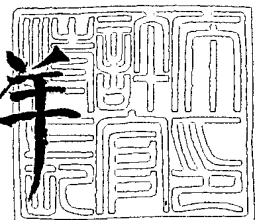
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 7 7 2 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 1 7 7 2 5]

出 願 人 高 砂 香 料 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



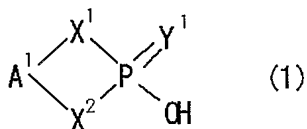
【書類名】 特許願
【整理番号】 JP2115
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07B 53/00
C07D215/12
【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区中山台 4 - 1 5 - 2
【氏名】 寺田 眞浩
【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内三十人町 5 - 8 5 川内アーバンハイツ 2
0 2 号
【氏名】 浦口 大輔
【発明者】
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川前丁 5 - 3 ヴィラ・マサムネ 1 0 2 号
【氏名】 反町 啓一
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社
総合研究所内
【氏名】 清水 英雄
【特許出願人】
【識別番号】 000169466
【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社
【代表者】 新村 嘉也
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 056694
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

イミン化合物と求核性化合物（但し、トリアルキルシリルビニルエーテル類を除く。）とを一般式（1）

【化 1】



（式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^1 及び X^2 は夫々独立して、二価の非金属原子又は二価の非金属原子団を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す。）で表されるリン酸誘導体の存在下で反応させることを特徴とする、アミン類の製造方法。

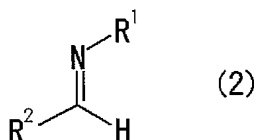
【請求項 2】

一般式（1）で表されるリン酸誘導体が光学活性リン酸誘導体であり、得られるアミン類が光学活性アミン類である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

イミン化合物が一般式（2）

【化 2】

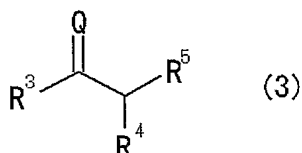


（式中、 R^1 は水素原子又は保護基を示し、 R^2 は α -プロトンをもたない基又は不飽和炭化水素基を示す。）で表されるイミン化合物である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

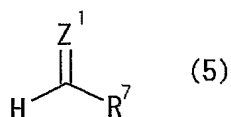
求核性化合物が一般式（3）

【化 3】



〔式中、 R^3 は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、 R^4 及び R^5 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、EWG¹（EWG¹ は電子吸引性基を示す。）、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基又はヒドロキシ基を示し、Q は一般式（3）で表される化合物の互変異性体を与える基を示す。また、 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、又は R^4 と R^5 とが一緒になって結合して環を形成してもよい。〕で表される化合物、一般式（5）

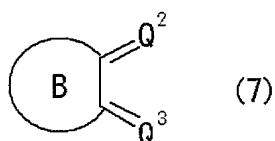
【化 4】



〔式中、 R^7 は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していても

よい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基又はEWG² (EWG²は電子吸引性基を示す。)を示し、Z¹はN₂、P(R⁸)₃ (3個のR⁸は同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基を示す。)又はCR⁹R¹⁰ (R⁹及びR¹⁰は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。但し、R⁹及びR¹⁰の何れか一方は、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。)を示す。]で表される化合物、又は一般式(7)

【化5】

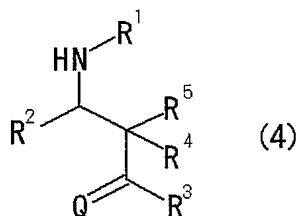


[式中、環Bは脂肪族環又は脂肪族複素環を示し、Q²及びQ³は夫々独立して、酸素原子、NR¹⁷ (R¹⁷は水素原子又は保護基を示す)又は硫黄原子を示す。]で表される化合物である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】

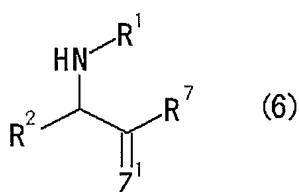
得られるアミン類が一般式(4)

【化6】



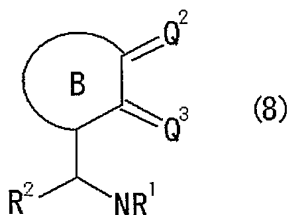
(式中、R¹～R⁵及びQは前記と同じ。)で表されるアミン類、一般式(6)

【化7】



(式中、R¹、R²、R⁷及びZ¹は前記と同じ。)で表されるアミン類、又は一般式(8)

【化 8】



(式中、 R^1 、 R^2 、 Q^2 及び Q^3 は前記と同じ。) で表されるアミン類である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

一般式 (4)、(6) 又は (8) で表されるアミン類が、光学活性アミン類である請求項 5 に記載の製造方法。

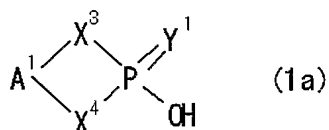
【請求項 7】

一般式 (1) における、 X^1 及び X^2 で示される二価の非金属原子又は二価の非金属原子団が、酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ (R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は EWG^3 (EWG^3 は電子吸引性基を示す。) を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、 EWG^3 である。) である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

一般式 (1a)

【化 9】



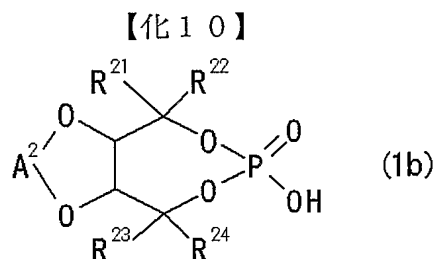
[式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^3 及び X^4 は夫々独立して酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ (R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は EWG^3 (EWG^3 は電子吸引性基を示す。) を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、 EWG^3 である。) を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す。但し、i) $X^3 = X^4$ の場合には、 X^3 及び X^4 は $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。) 一、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ であり、また、 X^3 及び X^4 が $-NR^{13}-$ のときは、該 $-NR^{13}-$ は $-NR^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。) である。また、ii) X^3 及び X^4 が異なる場合には、 X^3 及び X^4 の何れか一方は $-NR^{13}-$ であり、かつ、該 $-NR^{13}-$ は、 $-NR^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。) であり、他方は酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ である。] で表されるリン酸誘導体。

【請求項 9】

一般式 (1a) で表されるリン酸誘導体が、光学活性リン酸誘導体である請求項 8 に記載のリン酸誘導体。

【請求項 10】

一般式 (1b)



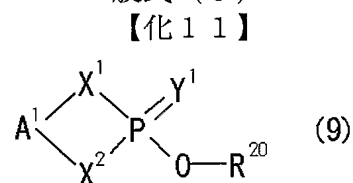
(式中、 A^2 はスペーサーを示し、 $R^{21} \sim R^{24}$ は夫々独立して置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素環基を示す。) で表されるリン酸誘導体。

【請求項 1 1】

一般式 (1b) で表されるリン酸誘導体が、光学活性リン酸誘導体である請求項 10 に記載のリン酸誘導体。

【請求項 1 2】

一般式 (9)



(式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^1 及び X^2 は夫々独立して、二価の非金属原子又は二価の非金属原子団を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{20} は置換基を有していてもよいアリル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を示す。) で表されるリン酸誘導体。

【書類名】明細書

【発明の名称】アミン類の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、医薬、農薬等の中間体等として有用なアミン類の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、医薬や農薬等に用いられる光学活性な中間体の製造には、例えば金属化合物を用いた方法が知られている。しかしながら、用いた金属化合物を処理しなければならない等の問題点を有していた。

【0003】

このような問題点を解決するために、非特許文献1や非特許文献2には、金属化合物の代わりにL-プロリン又はその誘導体を用いて、カルボニル化合物とイミン類とを反応させる方法が報告されている。

しかしながら、非特許文献1に記載の方法では、L-プロリンを用いて反応させた後、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤で還元反応をしなければならず、また、非特許文献2に記載の方法では、L-プロリンの触媒量を多く（触媒量以上）用いなければならない等の問題点を有していた。

【0004】

非特許文献3には、トリメチルシリルビニルエーテルとN-(2-ヒドロキシフェニル)イミン類とをキラルなリン酸誘導体と反応させることにより、光学活性なN保護β-アミノ酸を製造する方法が記載されている。

しかしながら、非特許文献3に記載の方法では、イミン類と反応させる基質をトリメチルシリル化してトリメチルシリルビニルエーテルとしなければならない、という問題点を有していた。

【0005】

【非特許文献1】J. Org. Chem., Vol.68, No.25, 9624 (2003).

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc., Vol.24, No.9, 1842 (2002).

【非特許文献3】THE NINTH INTERNATIONAL KYOTO CONFERENCE OF NEW ASPECTS OF ORGANIC CHEMISTRY, Program, Abstracts, List of Participants, p116, (2003).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、特別な後処理等を必要とせずに、収率及び光学純度よく医薬、農薬等の中間体等として有用なアミン類、特に光学活性アミン類の製造方法及び該アミン類等を製造するのに有用なリン酸誘導体、特に光学活性リン酸誘導体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、一般式(1)で表されるリン酸誘導体を用いることにより、所望のアミン類が収率及び光学純度よく得られることを見出し本発明に到達した。

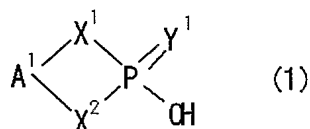
【0008】

即ち、本発明は以下の通りである。

1) イミン化合物と求核性化合物（但し、トリアルキルシリルビニルエーテル類を除く。）とを一般式(1)

【0009】

【化1】



【0010】

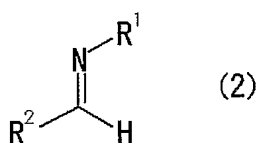
(式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^1 及び X^2 は夫々独立して、二価の非金属原子又は二価の非金属原子団を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す。) で表されるリン酸誘導体の存在下で反応させることを特徴とする、アミン類の製造方法。

2) 一般式 (1) で表されるリン酸誘導体が光学活性リン酸誘導体であり、得られるアミン類が光学活性アミン類である、1) に記載の製造方法。

3) イミン化合物が一般式 (2)

【0011】

【化2】



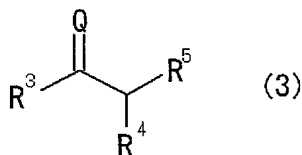
【0012】

(式中、 R^1 は水素原子又は保護基を示し、 R^2 は α -プロトンをも有さない基又は不飽和炭化水素基を示す。) で表されるイミン化合物である 1) に記載の製造方法。

4) 求核性化合物が一般式 (3)

【0013】

【化3】

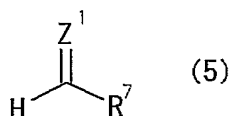


【0014】

[式中、 R^3 は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、 R^4 及び R^5 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、EWG¹ (EWG¹ は電子吸引性基を示す。)、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基又はヒドロキシ基を示し、Qは一般式 (3) で表される化合物の互変異性体を与える基を示す。また、 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、又は R^4 と R^5 とが一緒になって結合して環を形成してもよい。] で表される化合物、一般式 (5)

【0015】

【化4】



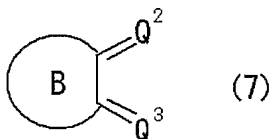
【0016】

[式中、 R^7 は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していても

よい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基又はEWG² (EWG²は電子吸引性基を示す。)を示し、Z¹はN₂、P(R⁸)₃ (3個のR⁸は同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基を示す。)又はCR⁹R¹⁰ (R⁹及びR¹⁰は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。但し、R⁹及びR¹⁰の何れか一方は、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。)を示す。]で表される化合物、又は一般式(7)

【0017】

【化5】



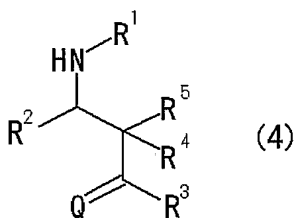
【0018】

[式中、環Bは脂肪族環又は脂肪族複素環を示し、Q²及びQ³は夫々独立して、酸素原子、NR¹⁷ (R¹⁷は水素原子又は保護基を示す)又は硫黄原子を示す。]で表される化合物である、1)に記載の製造方法。

5)得られるアミン類が一般式(4)

【0019】

【化6】

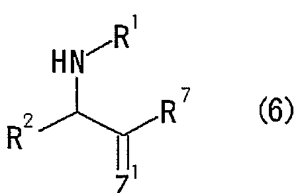


【0020】

(式中、R¹～R⁵及びQは前記と同じ。)で表されるアミン類、一般式(6)

【0021】

【化7】



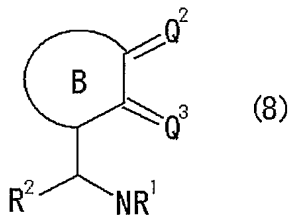
【0022】

(式中、R¹、R²、R⁷及びZ¹は前記と同じ。)で表されるアミン類、又は一般式(

8)

【0023】

【化8】



【0024】

(式中、 R^1 、 R^2 、 Q^2 及び Q^3 は前記と同じ。) で表されるアミン類である、請求項 1 に記載の製造方法。

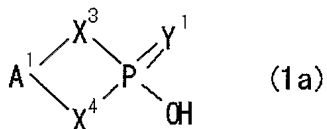
6) 一般式 (4)、(6) 又は (8) で表されるアミン類が、光学活性アミン類である 5) に記載の製造方法。

7) 一般式 (1) における、 X^1 及び X^2 で示される二価の非金属原子又は二価の非金属原子団が、酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ (R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は EWG^3 (EWG^3 は電子吸引性基を示す。) を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、 EWG^3 である。である、1) に記載の製造方法。

8) 一般式 (1a)

【0025】

【化9】



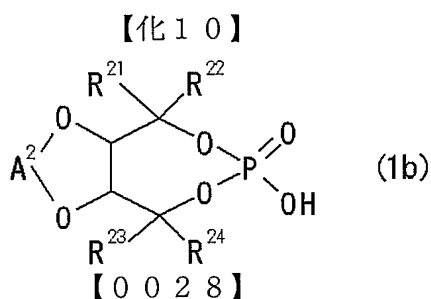
【0026】

[式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^3 及び X^4 は夫々独立して酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ (R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は EWG^3 (EWG^3 は電子吸引性基を示す。) を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、 EWG^3 である。} を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す。但し、i) $X^3 = X^4$ の場合には、 X^3 及び X^4 は $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。) 一、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ であり、また、 X^3 及び X^4 が $-NR^{13}-$ のときは、該 $-NR^{13}-$ は $-NR^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。) である。また、ii) X^3 及び X^4 が異なる場合には、 X^3 及び X^4 の何れか一方は $-NR^{13}-$ であり、かつ、該 $-NR^{13}-$ は、 $-NR^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。) であり、他方は酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ である。] で表されるリン酸誘導体。

9) 一般式 (1a) で表されるリン酸誘導体が、光学活性リン酸誘導体である 8) に記載のリン酸誘導体。

10) 一般式 (1b)

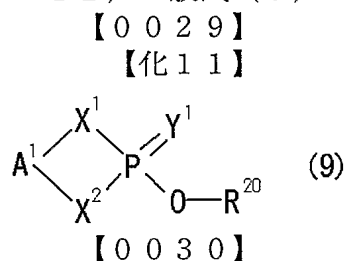
【0027】



(式中、 A^2 はスペーサーを示し、 $R^{21} \sim R^{24}$ は夫々独立して置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素環基を示す。) で表されるリン酸誘導体。

1 1) 一般式 (1 b) で表されるリン酸誘導体が、光学活性リン酸誘導体である 1 0) に記載のリン酸誘導体。

1 2) 一般式 (9)



(式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^1 及び X^2 は夫々独立して、二価の非金属原子又は二価の非金属原子団を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{20} は置換基を有していてもよいアリル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を示す。) で表されるリン酸誘導体。

【発明の効果】

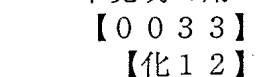
【0 0 3 1】

本発明の製造方法は、触媒として、分子中に金属原子を有さない一般式 (1) で表されるリン酸誘導体を用いるため、特別な後処理等を必要としないため、作業性が非常に向上した、という効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 3 2】

本発明で用いられるイミン化合物としては、例えば、一般式 (2)



【0 0 3 4】

(式中、 R^1 は水素原子又は保護基を示し、 R^2 は α -プロトンを有さない基又は不飽和炭化水素基を示す。) で表されるイミン化合物等が挙げられる。

【0 0 3 5】

一般式 (2) において、 R^1 で示される保護基としては、アミノ保護基として用いられるものであれば何れも使用可能であり、例えば「PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS THIRD EDITION (JOHN WILEY & SONS, INC. (1999))」にアミノ保護基として記載されているものが挙げられる。アミノ保護基の具体例としては、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基

を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基、アミノスルホン基、アルコシスルホン基等が挙げられる。

【0036】

置換基を有していてもよい炭化水素基としては、炭化水素基及び置換炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカジエニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～20のアルキル基が挙げられ、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記アルキル基は、中でも炭素数1～15のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。

アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2～20のアルケニル基が挙げられ、その具体例としては、エテニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等が挙げられる。前記アルケニル基は、中でも炭素数2～15のアルケニル基が好ましく、炭素数2～10のアルケニル基がより好ましく、炭素数2～6のアルケニル基が更に好ましい。

アルキニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2～20のアルキニル基が挙げられ、その具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。前記アルキニル基は、中でも炭素数2～15のアルキニル基が好ましく、炭素数2～10のアルキニル基がより好ましく、炭素数2～6のアルキニル基のアルキニル基が更に好ましい。

アルカジエニル基としては、前記アルキル基の鎖中に二重結合を2個有する、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば、炭素数4以上、好ましくは炭素数4～20のアルカジエニル基が挙げられ、その具体例としては、1, 3-ブタジエニル基、2, 4-ブタジエニル基、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基等が挙げられる。前記アルカジエニル基は、中でも炭素数4～15のアルカジエニル基がより好ましく、炭素数4～10のアルカジエニル基が更に好ましい。

アリール基としては、例えば炭素数6～20のアリール基が挙げられ、その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。前記アリール基は、中でも炭素数6～15のアリール基が好ましい。

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記アリール基で置換された基が挙げられ、例えば炭素数7～20のアラルキル基が挙げられ、その具体例としてはベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。前記アラルキル基は、中でも炭素数6～15のアラルキル基が好ましい。

【0037】

置換炭化水素基（置換基を有する炭化水素基）としては、上記炭化水素基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された炭化水素基が挙げられる。置換炭化水素基としては、置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換アルカジエニル基、置換アリール基、置換アラルキル基等が挙げられる。置換基については後述する。

【0038】

置換基を有していてもよい複素環基としては、複素環基及び置換複素環基が挙げられる

。複素環基としては、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。

脂肪族複素環基としては、例えば、炭素数 2～20 で、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1～3 個の例えば窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5～8 員、好ましくは 5 又は 6 員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、ピロリジル-2-オン基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、モルホリニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。前記脂肪族複素環基は、中でも炭素数 2～14 の脂肪族複素環基が好ましい。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数 2～20 で、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1～3 個の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5～8 員、好ましくは 5 又は 6 員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、その具体例としては、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、アクリジル基、アクリジニル基等が挙げられる。前記芳香族複素環基は、中でも炭素数 2～15 の芳香族複素環基が好ましい。

置換複素環基（置換基を有する複素環基）としては、上記複素環基の少なくとも 1 個の水素原子が置換基で置換された複素環基が挙げられる。置換複素環基（置換基を有する複素環基）としては、置換脂肪族複素環基及び置換芳香族複素環基が挙げられる。置換基については後述する。

【0039】

置換基を有していてもよいアシル基は、アシル基及び置換アシル基が挙げられる。アシル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸等の酸由来の炭素数 1～20 のアシル基が挙げられる。

【0040】

カルボン酸由来のアシル基としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来のアシル基が挙げられ、例えば $-COR^c$ [式中、 R^c は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素環基等を示す（該置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよい複素環基は、上記一般式（2）において、 R^1 で保護基として説明した各基と同じであってよい。）。] で表される。カルボン酸由来のアシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基等が挙げられる。前記アシル基は、中でも炭素数 2～18 のアシル基が好ましい。

【0041】

スルホン酸由来のアシル基としては、スルホニル基が挙げられる。スルホニル基としては、例えば R^d-SO_2- [R^d は、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素環基を示す（該置換基を有していてもよい炭化水素基及び該置換基を有していてもよい複素環基は、上記一般式（2）において、 R^1 で保護基として説明した各基と同じであってよい。）。] で表される置換スルホニル基が挙げられる。スルホニル基の具体例としては、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等が挙げられる。

【0042】

スルフィン酸由来のアシル基としては、スルフィニル基が挙げられる。スルフィニル基としては、例えば R^e-SO- [R^e は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基又は置換アミノ基を示す（該置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよい複素環基は、上記一般式（2）において、 R^1 で保

護基として説明した各基と同じであってよい。また、該置換アミノ基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基等における置換基で説明した各基と同じであってよい。)。」で表される置換スルフィニル基が挙げられる。スルフィニル基の具体例としては、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。

【0043】

ホスフィン酸由来のアシル基としては、ホスフィニル基が挙げられる。ホスフィニル基としては、例えば $(R^f)_2-PO-$ [2個の R^f は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す(該置換基を有していてもよい炭化水素基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じであってよい。)] で表される置換ホスフィニル基が挙げられる。ホスフィニル基の具体例としては、ジメチルホスフィニル基、ジフェニルホスフィニル基等が挙げられる。

【0044】

ホスホン酸由来のアシル基としては、ホスホニル基が挙げられる。ホスホニル基としては、例えば $(R^g)O_2-PO-$ [2個の R^g は同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す(該置換基を有していてもよい炭化水素基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じであってよい。)] で表される置換ホスホニル基が挙げられる。ホスホニル基の具体例としては、ジメチルホスホニル基、ジフェニルホスホニル基等が挙げられる。

置換アシル基(置換基を有するアシル基)としては、上記アシル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアシル基が挙げられる。置換基については後述する。

【0045】

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基は、アルコキシカルボニル基及び置換アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2~20のアルコキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

置換アルコキシカルボニル基(置換基を有するアルコキシカルボニル基)としては、上記アルコキシカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアルコキシカルボニル基が挙げられる。置換基については後述する。置換アルコキシカルボニル基の具体例としては、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0046】

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基は、アリールオキシカルボニル基及び置換アリールオキシカルボニル基が挙げられる。アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

置換アリールオキシカルボニル基(置換基を有するアリールオキシカルボニル基)としては、上記アリールオキシカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアリールオキシカルボニル基が挙げられる。置換基については後述する。

【0047】

置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基は、アラルキルオキシカルボニル基及び置換アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数8~20のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、ベンジルオキシカルボニル基、フェニルエトキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

置換アラルキルオキシカルボニル基(置換基を有するアラルキルオキシカルボニル基)

としては、上記アラルキルオキシカルボニル基の少なくとも 1 個の水素原子が置換基で置換されたアラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。置換基については後述する。置換アラルキルオキシカルボニル基の具体例としては、4-ニトロベンジルオキシカルボニル基、4-メトキシベンジルオキシカルボニル基、4-メチルベンジルオキシカルボニル基、3, 4-ジメトキシベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0048】

アミノスルホニル基としては、例えば $R^i - SO_2 -$ (R^i はアミノ基又は置換アミノ基を示す。) で表されるアミノスルホニル基が挙げられる。 R^i で示される置換アミノ基については、後述する置換基としての置換アミノ基と同じであってよい。アミノスルホニル基の具体例としては、アミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、ジフェニルアミノスルホニル基、等が挙げられる。

【0049】

アルコキシスルホニル基としては、例えば $R^j - SO_2 -$ (R^j は置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基を示す。) で表されるアルコキシスルホニル基が挙げられる。 R^j で示される置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基及び置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基については、後述する置換基としての置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基及び置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基と同じであってよい。アルコキシスルホニル基の具体例としては、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、フェノキシスルホニル基、ベンジルオキシスルホニル基等が挙げられる。

【0050】

置換基としては、例えば、置換基を有していてもよい炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールチオ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキレンジオキシ基、ニトロ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、スルホ基、置換シリル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換ホスフィノ基、アミノスルホニル基、アルコキシスルホニル基等が挙げられる。

【0051】

置換基としての、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基、スルホニル基、アミノスルホニル基及びアルコキシスルホニル基は、上記保護基で説明した各基と同じであってよい。

【0052】

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0053】

置換基としてのハロゲン化炭化水素基は、上記炭化水素基の少なくとも 1 個の水素原子がハロゲン化 (例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等) された基が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基等が挙げられる。

ハロゲン化アルキル基としては、例えば、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が挙げられ、その具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、3-ブromoプロピル基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、フルオロヘプチル基、フルオロオクチル基、フルオロノニル基、フルオロデシル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、フルオロシクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、ペルフルオロ-*n*-プロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロ-*n*-ブチル基、ペルフルオロイソブチル基、ペルフルオロ-*tert*-ブチル基、ペルフルオロ-*sec*-ブチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロイソペンチル基、ペルフルオロ-*tert*-ペンチル基、ペルフルオロ-*n*-ヘキシル基、ペルフルオロイソヘキシル基、ペルフルオロヘプチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロノニル基、ペルフルオロデシル基、2-ペルフルオロオクチルエチル基、ペルフルオロシクロプロピル基、ペルフルオロシクロペンチル基、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。前記ハロゲン化アルキル基は、中でも炭素数1～10のハロゲン化アルキル基が好ましい。

ハロゲン化アリール基としては、例えば炭素数6～20のアリール基が挙げられ、その具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブromoフェニル基、3-ブromoフェニル基、4-ブromoフェニル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2-トリクロロメチルフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、4-トリクロロメチルフェニル基、ペルフルオロフェニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。前記アリール基は、中でも炭素数6～15のハロゲン化アリール基が好ましい。

ハロゲン化アラルキル基としては、前記アラルキル基の少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子で置換された基が挙げられ、例えば炭素数7～20のハロゲン化アラルキル基が挙げられ、その具体例としては2-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、4-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、3-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基、4-ブromoベンジル基、4-ヨードベンジル基、2-トリフルオロメチルベンジル基、3-トリフルオロメチルベンジル基、4-トリフルオロメチルベンジル基、4-トリクロロメチルベンジル基、ペルフルオロベンジル基等が挙げられる。前記ハロゲン化アラルキル基は、中でも炭素数6～15のハロゲン化アラルキル基が好ましい。

【0054】

置換基としての置換基を有していてもよいアルコキシ基は、アルコキシ基及び置換アルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～20のアルコキシ基が挙げられ、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、2-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、2, 2-ジメチルプロピルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、5-メチルペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記アルコキシ基は、中でも炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～6のアルコキシ基がより好ましい。

置換アルコキシ基（置換基を有するアルコキシ基）としては、前記アルコキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアルコキシ基が挙げられる。

【0055】

置換基としての置換基を有していてもよいアリールオキシ基は、アリールオキシ基及び置換アリールオキシ基が挙げられる。アリールオキシ基としては、例えば炭素数6～20のアリールオキシ基が挙げられ、その具体例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等が挙げられる。前記アリールオキシ基は、中でも炭素数6～14のアリールオキシ基が好ましい。

置換アリールオキシ基（置換基を有するアリールオキシ基）としては、前記アリールオキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアリールオキシ基が挙げられる。

【0056】

置換基としての置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基は、アラルキルオキシ基及び置換アラルキルオキシ基が挙げられる。アラルキルオキシ基としては、例えば炭素数7～20のアラルキルオキシ基が挙げられ、その具体例としては、ベンジルオキシ基、2-フェニルエトキシ基、1-フェニルプロポキシ基、2-フェニルプロポキシ基、3-フェニルプロポキシ基、1-フェニルブトキシ基、2-フェニルブトキシ基、3-フェニルブトキシ基、4-フェニルブトキシ基、1-フェニルペンチルオキシ基、2-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペンチルオキシ基、4-フェニルペンチルオキシ基、5-フェニルペンチルオキシ基、1-フェニルヘキシルオキシ基、2-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、4-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、6-フェニルヘキシルオキシ基等が挙げられる。前記アラルキルオキシ基は、中でも炭素数7～12のアラルキルオキシ基が好ましい。

置換アラルキルオキシ基（置換基を有するアラルキルオキシ基）としては、前記アラルキルオキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアラルキルオキシ基が挙げられる。

【0057】

置換基としての置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基は、ヘテロアリールオキシ基及び置換ヘテロアリールオキシ基が挙げられる。ヘテロアリールオキシ基としては、例えば、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数2～20、好ましくは炭素数2～15のヘテロアリールオキシ基が挙げられ、その具体例としては、2-ピリジルオキシ基、2-ピラジリルオキシ基、2-ピリミジリルオキシ基、2-キノリルオキシ基等が挙げられる。

置換ヘテロアリールオキシ基（置換基を有するヘテロアリールオキシ基）としては、前記アラルキルオキシ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたヘテロアリールオキシ基が挙げられる。

【0058】

置換基としての置換基を有していてもよいアルキルチオ基は、アルキルチオ基及び置換アルキルチオ基が挙げられる。アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～20のアルキルチオ基が挙げられ、その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、2-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、2-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。前記アルキルチオ基は、中でも炭素数1～10のアルキルチオ基が好ましく、炭素数1～6のアルキルチオ基がより好ましい。

置換アルキルチオ基（置換基を有するアルキルチオ基）としては、前記アルキルチオ基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアルキルチオ基が挙げられる。

【0059】

置換基としての置換基を有していてもよいアリールチオ基は、アリールチオ基及び置換アリールチオ基が挙げられる。アリールチオ基としては、例えば炭素数6～20のアリールチオ基が挙げられ、その具体例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。前記アリールチオ基は、中でも炭素数6～14のアリールチオ基が好ましい。

置換アリールチオ基（置換基を有するアリールチオ基）としては、前記アリールチオ基

の少なくとも 1 個の水素原子が上記置換基で置換されたアリールチオ基が挙げられる。

【0060】

置換基としての置換基を有していてもよいアラルキルチオ基は、アラルキルチオ基及び置換アラルキルチオ基が挙げられる。アラルキルチオ基としては、例えば炭素数 7～20 のアラルキルチオ基が挙げられ、具体的にはベンジルチオ基、2-フェネチルチオ基等が挙げられる。前記アラルキルチオ基は、中でも炭素数 7～12 のアラルキルチオ基が好ましい。

置換アラルキルチオ基（置換基を有するアラルキルチオ基）としては、前記アラルキルチオ基の少なくとも 1 個の水素原子が上記置換基で置換されたアラルキルチオ基が挙げられる。

【0061】

置換基としての置換基を有していてもよいヘテロアリールチオ基は、ヘテロアリールチオ基及び置換ヘテロアリールチオ基が挙げられる。ヘテロアリールチオ基としては、例えば、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1～3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数 2～20、好ましくは炭素数 2～15 のヘテロアリールチオ基が挙げられ、その具体例としては、4-ピリジルチオ基、2-ベンズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基等が挙げられる。

置換ヘテロアリールチオ基（置換基を有するヘテロアリールチオ基）としては、前記ヘテロアリールチオ基の少なくとも 1 個の水素原子が上記置換基で置換されたヘテロアリールチオ基が挙げられる。

【0062】

置換基としての置換基を有していてもよいアシルオキシ基は、アシルオキシ基及び置換アシルオキシ基が挙げられる。アシルオキシ基としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の例えば炭素数 2～20 のアシルオキシ基が挙げられ、その具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。前記アシルオキシ基は、中でも炭素数 2～18 のアシルオキシ基が好ましい。

置換アシルオキシ基（置換基を有するアシルオキシ基）としては、前記アシルオキシ基の少なくとも 1 個の水素原子が上記置換基で置換されたアシルオキシ基が挙げられる。

【0063】

置換基としての置換アミノ基としては、アミノ基の 1 個又は 2 個の水素原子が保護基等の置換基で置換されたアミノ基が挙げられる。保護基としては、アミノ保護基として用いられるものであれば何れも使用可能であり、例えば「PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS THIRD EDITION (JOHN WILEY & SONS, INC. (1999))」にアミノ保護基として記載されているものが挙げられる。アミノ保護基の具体例としては、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基及び置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基は、上記保護基において説明した各基と同じであってよい。

【0064】

アルキル基で置換されたアミノ基、即ちアルキル基置換アミノ基の具体例としては、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基、N, N-ジイソプロピルアミノ基、N-メチル-N-(2-プロピル)アミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。

アリール基で置換されたアミノ基、即ちアリール基置換アミノ基の具体例としては、N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N-ナフチルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等のモノ又はジアリールアミノ基が挙げられる。

アラルキル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキル基置換アミノ基の具体例としては、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が挙げられる。

また、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-ベンジル-N-メチルアミノ基等のジ置換アミノ基が挙げられる。

アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例としては、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、n-プロポキシカルボニルアミノ基、n-ブトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、ペンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、その具体例としてフェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0065】

置換基が置換基を有していてもよいアルキレンジオキシ基である場合は、例えば上記アリール基やアラルキル基中の芳香環の隣接した2個の水素原子が置換基を有していてもよいアルキレンジオキシ基で置換される。置換基を有していてもよいアルキレンジオキシ基は、アルキレンジオキシ基及び置換アルキレンジオキシ基が挙げられる。アルキレンジオキシ基としては、例えば炭素数1~3のアルキレンジオキシ基が挙げられ、その具体例としては、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、トリメチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基等が挙げられる。

【0066】

置換基としての置換シリル基としては、例えば、シリル基の3個の水素原子がアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基等の置換基で置換されたトリ置換シリル基が挙げられる。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基は、上記で説明した各基と同じであってよい。置換シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ(2-プロピル)シリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、tert-ブチルメトキシフェニルシリル基、tert-ブトキシジフェニルシリル基等が挙げられる。

【0067】

置換基としての置換基を有していてもよいアルコキシチオカルボニル基は、アルコキシチオカルボニル基及び置換アルコキシチオカルボニル基が挙げられる。アルコキシチオカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2~20のアルコキシチオカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、メトキシチオカルボニル基、エトキシチオカルボニル基、n-プロポキシチオカルボニル基、2-プロポキシチオカルボニル基、n-ブトキシチオカルボニル基、tert-ブトキシチオカルボニル基、ペンチルオキシチオカルボニル基、ヘキシルオキシチオカルボニル基、2-エチルヘキ

シルオキシチオカルボニル基、ラウリルオキシチオカルボニル基、ステアリルオキシチオカルボニル基、シクロヘキシルオキシチオカルボニル基等が挙げられる。

置換アルコキシチオカルボニル基（置換基を有するアルコキシチオカルボニル基）としては、上記アルコキシチオカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアルコキシチオカルボニル基が挙げられる。

【0068】

置換基としての置換基を有していてもよいアリールオキシチオカルボニル基は、アリールオキシチオカルボニル基及び置換アリールオキシチオカルボニル基が挙げられる。アリールオキシチオカルボニル基としては、例えば炭素数7～20のアリールオキシチオカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、フェノキシチオカルボニル基、ナフチルオキシチオカルボニル基等が挙げられる。

置換アリールオキシチオカルボニル基（置換基を有するアリールオキシチオカルボニル基）としては、上記アリールオキシチオカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアリールオキシチオカルボニル基が挙げられる。

【0069】

置換基としての置換基を有していてもよいアラルキルオキシチオカルボニル基は、アラルキルオキシチオカルボニル基及び置換アラルキルオキシチオカルボニル基が挙げられる。アラルキルオキシチオカルボニル基としては、例えば炭素数8～20のアラルキルオキシチオカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、ベンジルオキシチオカルボニル基、フェネチルオキシチオカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシチオカルボニル基等が挙げられる。

置換アラルキルオキシチオカルボニル基（置換基を有するアラルキルオキシチオカルボニル基）としては、上記アラルキルオキシチオカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアラルキルオキシチオカルボニル基が挙げられる。

【0070】

置換基としての置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基は、アルキルチオカルボニル基及び置換アルキルチオカルボニル基が挙げられる。アルキルチオカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2～20のアルキルチオカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、メチルチオカルボニル基、エチルチオカルボニル基、n-プロピルチオカルボニル基、2-プロピルチオカルボニル基、n-ブチルチオカルボニル基、tert-ブチルチオカルボニル基、ペンチルチオカルボニル基、ヘキシルチオカルボニル基、2-エチルヘキシルチオカルボニル基、ラウリルチオカルボニル基、ステアリルチオカルボニル基、シクロヘキシルチオカルボニル基等が挙げられる。

置換アルキルチオカルボニル基（置換基を有するアルキルチオカルボニル基）としては、上記アルキルチオカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアルキルチオカルボニル基が挙げられる。

【0071】

置換基としての置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基は、アリールチオカルボニル基及び置換アリールチオカルボニル基が挙げられる。アリールチオカルボニル基としては、例えば炭素数7～20のアリールチオカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、フェニルチオカルボニル基、ナフチルチオカルボニル基等が挙げられる。

置換アリールチオカルボニル基（置換基を有するアリールチオカルボニル基）としては、上記アリールチオカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアリールチオカルボニル基が挙げられる。

【0072】

置換基としての置換基を有していてもよいアラルキルチオカルボニル基は、アラルキルチオカルボニル基及び置換アラルキルチオカルボニル基が挙げられる。アラルキルチオカルボニル基としては、例えば炭素数8～20のアラルキルチオカルボニル基が挙げられ、その具体例としては、ベンジルチオカルボニル基、フェネチルチオカルボニル基、9-フ

ルオレニルメチルチオカルボニル基等が挙げられる。

置換アラルキルチオカルボニル基（置換基を有するアラルキルチオカルボニル基）としては、上記アラルキルチオカルボニル基の少なくとも1個の水素原子が上記置換基で置換されたアラルキルチオカルボニル基が挙げられる。

【0073】

置換基を有していてもよいカルバモイル基は、カルバモイル基及び置換カルバモイル基が挙げられる。置換カルバモイル基としては、カルバモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が置換基を有していてもよい炭化水素基等の置換基で置換されたカルバモイル基が挙げられる。置換基を有していてもよい炭化水素基は、一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じであってよい。置換カルバモイル基の具体例としては、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等が挙げられる。

【0074】

置換ホスフィノ基としては、ホスフィノ基の1個又は2個の水素原子が置換基を有していてもよい炭化水素基等の置換基で置換されたホスフィノ基が挙げられる。置換基を有していてもよい炭化水素基は、一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じであってよい。置換ホスフィノ基の具体例としては、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等が挙げられる。

【0075】

R^1 で示される保護基は、中でも置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基が好ましい。

【0076】

R^2 で示される α -プロトンをもたない基は、上記一般式(2)で表されるイミン化合物を異性化しないような基が好ましい。 α -プロトンをもたない基としては、例えば、置換基を有していてもよい3級アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基又は置換基を有していてもよいアシル基等が挙げられる。

置換基を有していてもよい3級アルキル基は、3級アルキル基及び置換3級アルキル基が挙げられる。

【0077】

置換基を有していてもよい3級アルキル基は、3級アルキル基及び置換3級アルキル基が挙げられる。

3級アルキル基としては、例えば炭素数4～20の3級アルキル基が挙げられ、その具体例としては、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基等が挙げられる。

置換3級アルキル基（置換基を有する3級アルキル基）としては、上記3級アルキル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された3級アルキル基が挙げられる。置換基は、上記 R^1 における保護基で説明した置換基と同じであってよい。置換3級アルキル基の具体例として、例えばアリール基で置換された置換3級アルキル基としては、例えば炭素数9～20のアラルキル基が挙げられ、その具体例としては α 、 α -ジメチルベンジル基等が挙げられる。前記アラルキル基は、中でも炭素数9～15のアラルキル基が好ましい。

置換基を有していてもよいアリール基は、上記 R^1 において、保護基における置換基を有していてもよい炭化水素基中で説明した置換基を有していてもよいアリール基と同じであってよい。また、置換基を有していてもよい複素環基及び置換基を有していてもよいアシル基は、上記 R^1 における保護基において説明した各基と同じであってよい。

【0078】

α -プロトンをもたない基における、置換基を有していてもよいアシル基としては、上記 R^1 における保護基において説明した置換基を有していてもよいアシル等が挙げられ、

例えば R^b CO- (R^b は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラールキルオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラールキルチオ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールチオ基又は置換アミノ基を示す。) で表される基が挙げられる。 R^b で示される置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよい複素環基、は、上記 R^1 において、保護基で説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じであってよい。また、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラールキルオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラールキルチオ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールチオ基及び置換アミノ基は、上記 R^1 における保護基において、置換基を有していてもよい炭化水素基における置換基で説明した各基と同じであってよい。

【0079】

不飽和炭化水素基としては、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基又は置換基を有していてもよいアルカジエニル基等が挙げられる。置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基及び置換基を有していてもよいアルカジエニル基は、上記 R^1 において、保護基における置換基を有していてもよい炭化水素基中で説明した各基と同じであってよい。

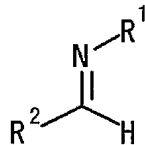
【0080】

本発明で用いられる上記一般式 (2) で表されるイミン化合物の具体例としては、例えば下記に示す化合物等が挙げられる。

例示化合物 2-1:

【0081】

【化13】



R^1 : Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R^2 : Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl, Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

【0082】

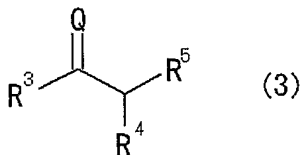
上記具体例において、Ac はアセチル基、Bz はベンゾイル基、Boc は tert-ブトキシカルボニル基、Z はベンジルオキシカルボニル基、Fmoc はフルオレニルメトキシカルボニル基、Troc は 2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、Ph はフェニル基、Nap はナフチル基、Py はピリジル基、t-Bu は tert-ブチル基、Me はメチル基、Et はエチル基、Bn はベンジル基、を夫々示す (以下同じ。)

【0083】

本発明で用いられる求核性化合物 (但し、トリアルキルシリルビニルエーテル類を除く。) としては、例えば一般式 (3)

【0084】

【化 14】

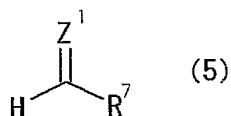


【0085】

[式中、 R^3 は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基又は置換アミノ基を示し、 R^4 及び R^5 は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、 EWG^1 (EWG^1 は電子吸引性基を示す。)、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基又はヒドロキシ基を示し、 Q は一般式 (3) で表される化合物の互変異性体を与える基を示す。また、 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、又は R^4 と R^5 とが一緒になって結合して環を形成してもよい。] で表される化合物、一般式 (5)

【0086】

【化 15】

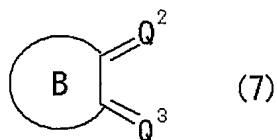


【0087】

[式中、 R^7 は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基又は EWG^2 (EWG^2 は電子吸引性基を示す。)を示し、 Z^1 は N_2 、 $\text{P}(\text{R}^8)_3$ (3個の R^8 は同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基を示す。)又は CR^9R^{10} (R^9 及び R^{10} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。但し、 R^9 及び R^{10} の何れか一方は、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。)を示す。] で表される化合物、一般式 (7)

【0088】

【化 16】



【0089】

[式中、環Bは脂肪族環又は脂肪族複素環を示し、 Q^2 及び Q^3 は夫々独立して、酸素原子、 NR^{17} (R^{17} は水素原子又は保護基を示す) 又は硫黄原子を示す。] で表される化合物等が挙げられる。

【0090】

一般式(3)において、 R^3 、 R^4 及び R^5 で示される置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよい複素環基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した各基と同じであってよい。

【0091】

R^3 で示される置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基及び置換アミノ基、及び R^4 及び R^5 で示される置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基及び置換基を有していてもよいアラルキルチオ基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基等における置換基で説明した各基と同じであってよい。

【0092】

R^4 及び R^5 で示される EWG^1 は、電子吸引性基を示す。電子吸引性基としては、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルコキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

電子吸引性基における、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアルコキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基及びハロゲン原子は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基等における置換基で説明した各基と同じであってよい。

【0093】

前記電子吸引性基が置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアルコキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基、置換基を有していてもよいアラルキルチオカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基等の場合には、これら電子吸引性基を式で表すと、例えば $R^h - C(=Z^1) -$ [式中、 R^h は置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよい

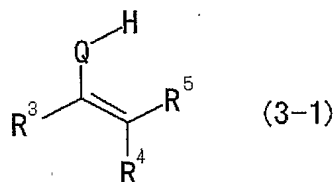
いアラルキルチオ基、アミノ基、置換アミノ基等を示し、 Z^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す（置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基及び置換アミノ基は、上記一般式（2）において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基等における置換基で説明した各基と同じであってよい。）で表される。

【0094】

Qで示される一般式（3）で表される化合物の互変異性体を与える基は、上記一般式（3）で表される化合物が、例えば一般式（3-1）

【0095】

【化17】



【0096】

（式中、 $R^3 \sim R^5$ 及びQは前記と同じ。）で表される互変異性体である化合物を与えるような基であれば特に限定されるものではない。

Qで示される一般式（3）で表される化合物の互変異性体を与える基の具体例としては、例えば、酸素原子、 NR^6 （ R^6 は水素原子又は保護基を示す。）又は硫黄原子等が挙げられる。

【0097】

NR^6 において、 R^6 で示される保護基は、上記一般式（2）において、 R^1 で説明した保護基と同じであってよい。

【0098】

一般式（3）において、 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、又は R^4 と R^5 とが一緒になって結合して環を形成する場合には、形成する環は単環状でも多環状でも或いは縮合環状でもよい、例えば 4～8 員環等の脂肪族環が挙げられる。また、環を構成する炭素鎖中に、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、カルボニル基（ $C=O$ ）、チオカルボニル基（ $C=S$ ）等を有していてもよい。環を形成する場合の環の具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、例えば 5～7 員のラクトン環、例えば 5～7 員のラクタム環等が挙げられる。

【0099】

一般式（3）において、 R^4 及び R^5 は、何れか一方が EWG^1 （ EWG^1 は前記と同じ。）であることが好ましい。また、 R^3 と R^4 、 R^3 と R^5 、又は R^4 と R^5 とが一緒になって結合して環を形成する場合には、 R^3 と R^4 とが結合して環を形成する際には R^5 が、 R^3 と R^5 とが結合して環を形成する際には R^4 が、 EWG^1 であればよい。また、 R^4 と R^5 とが結合して環を形成する際には、該形成する環に EWG^1 を有しているか、或いは、 EWG^1 由来の基が存在していればよい。前記 EWG^1 由来の基としては、カルボニル基、チオカルボニル基等が挙げられる。

【0100】

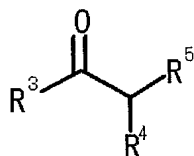
本発明で用いられる一般式（3）で表される化合物の具体例としては、例えば下記に示す化合物等が挙げられる。

例示化合物 3-1:

1) 例示化合物 3-1-1:

【0101】

【化18】



R³: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, OMe, OEt, SMe, SEt, NMe₂, NEt₂, etc.

R⁴: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, etc.

R⁵: EWG¹

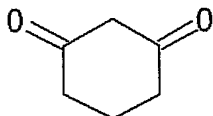
EWG¹: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0102】

1) 例示化合物 3-1-2:

【0103】

【化19】

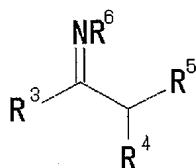


【0104】

例示化合物 3-2:

【0105】

【化20】



R³: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, OMe, OEt, SMe, SEt, NMe₂, NEt₂, etc.

R⁴: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, etc.

R⁵: EWG¹

EWG¹: -CHO, Ac, Bz,
-COMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

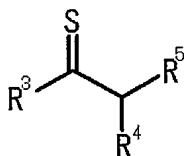
R⁶: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
COMe, CPh, COOMe, COOPh, COOCH₂Ph, COOBuᵗ, CONMe₂, etc.

【0106】

例示化合物 3-3:

【0107】

【化 2 1】



R^3 : H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, OMe, OEt, SMe, SEt, NMe₂, NEt₂, etc.

R^4 : H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, etc.

R^5 : EWG¹

EWG¹: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBu^t, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0108】

上記具体例において、iPrは2-プロピル基、Bu^tはtert-ブチル基、を夫々示す(以下同じ。)

【0109】

一般式(5)において、R⁷で示される置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基及び置換基を有していてもよいアラルキルチオ基は、上記一般式(3)におけるR⁴及びR⁵で説明した各基と同じであってよい。また、EWG²で示される電子吸引性基は、上記一般式(3)におけるR⁴及びR⁵で説明したEWG¹で示される電子吸引性基と同じであってよい。

【0110】

Z¹におけるP(R⁸)₃において、3個のR⁸は同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよい複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基又は置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基を示す。前記置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよい複素環基は、上記一般式(2)において、R¹で保護基として説明した各基と同じであってよい。また、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基及び置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基は、前記R¹における保護基で置換基として説明した各基と同じであってよい。

CR⁹R¹⁰において、R⁹及びR¹⁰で示される置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよい複素環基は、上記一般式(2)において、R¹で保護基として説明した各基と同じであってよい。また、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基及び置換アミノ基は、上記一般式(2)において、R¹における保護基における置換基を有していてもよい炭化水素基で置換基として説明した各基と同じであってよい。また、CR⁹R¹⁰において、R⁹及びR¹⁰の何れか一方は、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。

尚、一般式(5)におけるR⁷は、EWG²で示される電子吸引性基が好ましい。

【0111】

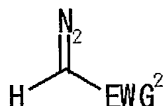
一般式 (5) で表される化合物の具体例としては、例えば下記に示す化合物等が挙げられる。

例示化合物 6-1:

1) 例示化合物 6-1-1:

【0112】

【化22】



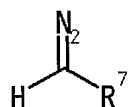
EWG²: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBu^t, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0113】

2) 例示化合物 6-1-1:

【0114】

【化23】



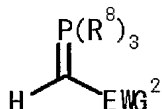
R⁷: -OMe, -OEt, -OBn, -SMe, -SEt, -SBn, etc.

【0115】

例示化合物 6-2:

【0116】

【化24】



R⁸: Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, -OMe, -OEt, -OBn, etc.

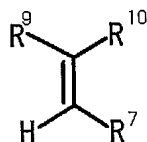
EWG²: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBu^t, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0117】

例示化合物 6-3:

【0118】

【化 25】



R^9, R^{10} : H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, OMe, OEt, SMe, SEt, NMe₂, NEt₂, etc.

R^7 : -CHO, Ac, Bz, -OMe, -OEt, -OBn, -SMe, -SEt, -SBn, -COOMe, -COOEt, -COOBu^t, -COOBn, -COSMe, -CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂, -CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0119】

尚、例示化合物 6-3 において、 R^9 又は R^{10} の何れか一方は、OMe、OEt、SMe、SEt、NMe、NEt 等の置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいアラルキルチオ基、アミノ基及び置換アミノ基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の基が好ましい。

【0120】

一般式 (7) において、環 B で示される脂肪族環としては、例えば、炭素数 4 ~ 20 の脂肪族環が挙げられる。また、前記脂肪族環は、単環の脂肪族環、多環又は縮合環の脂肪族環が挙げられる。脂肪族環の具体例としては、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラヒドロナフタレン環、ペルヒドロナフタレン環等が挙げられる。前記脂肪族環は、中でも炭素数 5 ~ 14 の脂肪族複素環基が好ましい。

脂肪族複素環としては、例えば、炭素数 2 ~ 20 で、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1 ~ 3 個の例えば窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5 ~ 8 員、好ましくは 5 又は 6 員の単環の脂肪族複素環、多環又は縮合環の脂肪族複素環が挙げられる。脂肪族複素環の具体例としては、例えば、ピペラジン環、モルホリン環、ラクトン環、ラクタム環等が挙げられる。前記脂肪族複素環は、中でも炭素数 2 ~ 14 の脂肪族複素環が好ましい。

【0121】

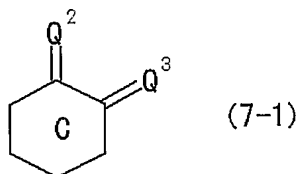
Q^2 及び Q^3 で示される NR^{17} は、上記一般式 (3) における Q で示される NR^6 と同じであってよい。

【0122】

一般式 (7) で表される化合物は、例えば一般式 (7-1)

【0123】

【化 26】



(7-1)

【0124】

(式中、環 C は、シクロヘキサン環を示し、 Q^2 及び Q^3 は前記と同じ。) で示される化合物等が挙げられる。

【0125】

一般式 (7-1) において、環 C で示されるシクロヘキサン環は、単環でも多環でも、

或いは縮合環でもよく、更に、該シクロヘキサン環は上記一般式(2)において、置換基を有していてもよい炭化水素基で説明した置換基を有していてもよい。

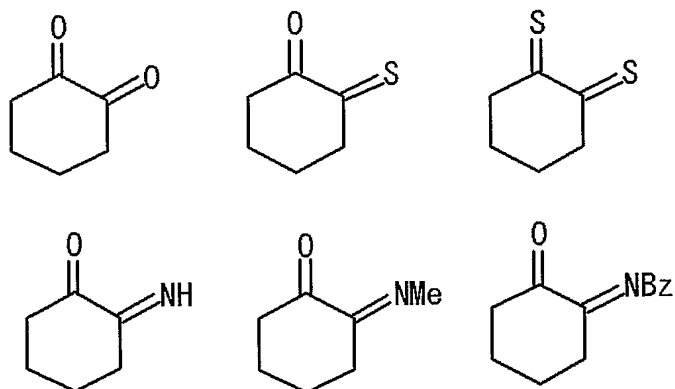
【0126】

一般式(7)で表される化合物の具体例としては、例えば下記に示す化合物等が挙げられる。

例示化合物 7-1:

【0127】

【化27】



【0128】

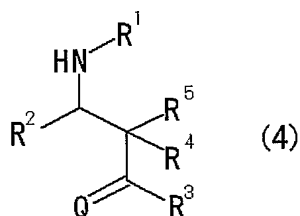
本発明において、上記イミン類及び求核性化合物は、夫々市販品を用いても、適宜製造したものを用いてもよい。

【0129】

本発明の製造方法により得られるアミン類としては、例えば一般式(4)

【0130】

【化28】

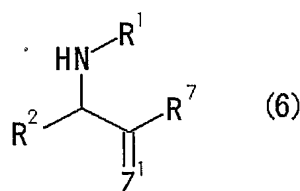


【0131】

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び Q は前記と同じ。) で表されるアミン類、一般式(6)

【0132】

【化29】

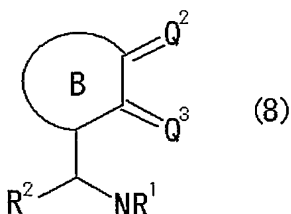


【0133】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 及び Z^1 は前記と同じ。) で表されるアミン類、一般式(8)

【0134】

【化30】



【0135】

(式中、 R^1 、 R^2 、 Q^2 及び Q^3 は前記と同じ。) で表されるアミン類等が挙げられる。

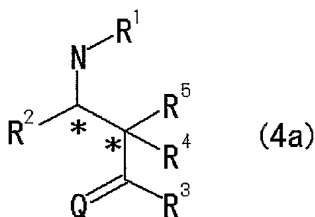
これら本発明の製造方法により得られるアミン類は、キラル化合物である。

【0136】

また、本発明の製造方法により得られるアミン類は、上記一般式(1)で表されるリン酸誘導体として光学活性リン酸誘導体を用いる場合には、得られるアミン類は、光学活性アミン類が好ましく得られる。前記光学活性アミン類としては、上記一般式(4)で表されるアミン類は、中でも一般式(4a)

【0137】

【化31】

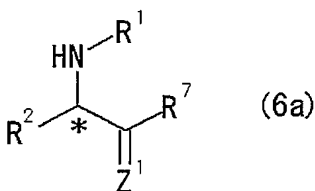


【0138】

(式中、*は不斉炭素を示し、 $R^1 \sim R^5$ 及び Q は前記と同じ。) で表される光学活性アミン類が好ましく、上記一般式(6)で表されるアミン類は、中でも一般式(6a)

【0139】

【化32】



【0140】

(式中、*は不斉炭素を示し、 R^1 、 R^2 、 R^7 及び Z^1 は前記と同じ。) で表される光学活性アミン類が好ましく得られる。

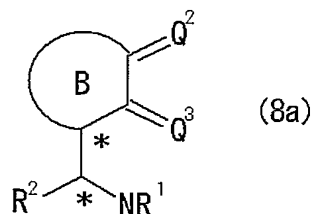
尚、一般式(4a)において、 R^4 と R^5 とが同一の基である場合には、 R^4 と R^5 とが結合している炭素原子は、不斉炭素とはならない。

【0141】

また、上記一般式(8)で表されるアミン類は、上記一般式(1)で表されるリン酸誘導体として光学活性リン酸誘導体を用いる場合には、得られる上記一般式(8)で表されるアミン類は、一般式(8a)

【0142】

【化 3 3】



【0143】

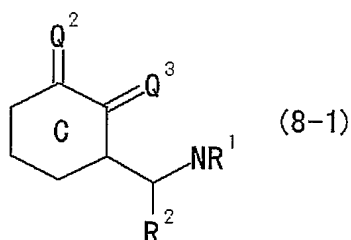
(式中、環 B、 Q^2 、 Q^3 及び * は前記と同じ。) で表される光学活性アミン類が得られる。

【0144】

また、上記一般式 (8) で表されるアミン類は、例えば一般式 (8-1)

【0145】

【化 3 4】



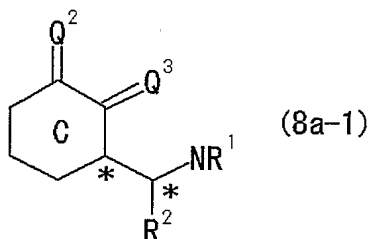
【0146】

(式中、環 C、 Q^2 及び Q^3 は前記と同じ。) で表されるアミン類等が挙げられる。

更に、上記一般式 (1) で表されるリン酸誘導体として光学活性リン酸誘導体を用いる場合には、得られる上記一般式 (8-1) で表されるアミン類は、例えば一般式 (8a-1)

【0147】

【化 3 5】



【0148】

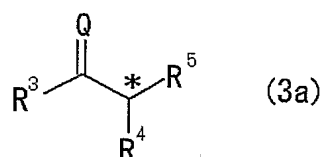
(式中、環 C、 Q^2 、 Q^3 及び * は前記と同じ。) で表される光学活性アミン類が得られる。尚、前記一般式 (8a-1) で表される光学活性アミン類は、前記一般式 (8a) で表される光学活性アミン類の好ましい化合物でもある。

【0149】

尚、本発明の製造方法において、求核性化合物として上記一般式 (3) で表される化合物の中でも一般式 (3a)

【0150】

【化 3 6】



【0151】

(式中、 $R^3 \sim R^5$ 、Q 及び*は前記と同じ。)で表される光学活性化合物(即ち、 R^4 と R^5 とが同一の基でない化合物)を用いてもよい。

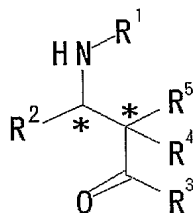
【0152】

本発明の製造方法により得られる一般式(4a)で表されるアミン類の具体例としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

例示化合物 4a-1:

【0153】

【化37】



R^1 : Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R^2 : Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl, Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

R^3 :, R^4 : H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, OMe, OEt, OBn, SMe, SEt, SBn, etc.

R^5 : EWG¹

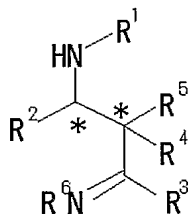
EWG¹: -CHO, Ac, Bz, -COOMe, -COOEt, -COOBu^t, -COOBn, -COSMe, -CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂, -CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0154】

例示化合物 4a-2:

【0155】

【化 3 8】



R¹: Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R²: Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl,
Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

R³, R⁴: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
OMe, OEt, OBn, SMe, SEt, SBn, etc.

R⁵: EWG¹

EWG¹: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

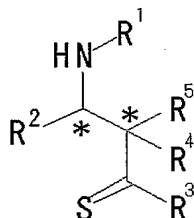
R⁶: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
OMe, OEt, OBn, SMe, SEt, SBn, etc.

【0156】

例示化合物 4 a - 3 :

【0157】

【化 3 9】



R¹: Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R²: Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl,
Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

R³, R⁴: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
OMe, OEt, OBn, SMe, SEt, SBn, etc.

R⁵: EWG¹

EWG¹: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0158】

尚、これら本発明の製造方法により得られる一般式 (4 a) で表されるアミン類は、R⁴ と R⁵ とが同一の基である場合には、R⁴ と R⁵ とが結合している炭素原子は、不斉炭

素とはならない。

【0159】

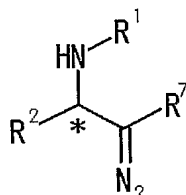
本発明の製造方法により得られる一般式(6a)で表されるアミン類の具体例としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

例示化合物 6a-1:

1) 例示化合物 6a-1-1

【0160】

【化40】



R¹: Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R²: Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl, Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

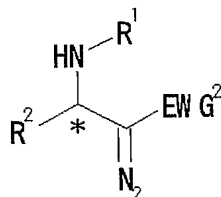
R⁷: -OMe, -OEt, -OBn, -SMe, -SEt, -SBn, etc.

【0161】

2) 例示化合物 6a-1-2

【0162】

【化41】



R¹: Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R²: Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py, t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl, Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

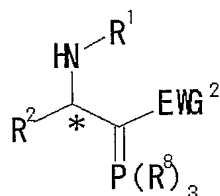
EWG²: -CHO, Ac, Bz, -OMe, -OEt, -OBn, -SMe, -SEt, -SBn, -COOMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe, -CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂, -CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0163】

例示化合物 6a-2:

【0164】

【化 4 2】



R¹: Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R²: Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl,
Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

R³: Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, OMe, OEt,
OBn, SMe, SEt, SBn, etc.

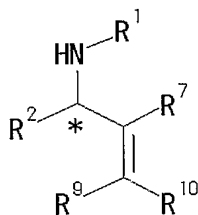
EWG²: -CHO, Ac, Bz,
-COOMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0165】

例示化合物 6a-3:

【0166】

【化 4 3】



R¹: Ac, Bz, Boc, Z, Fmoc, Troc, etc.

R²: Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
t-Bu, -CH=CH-CH₂, 1-Propynyl,
Ac, -COOMe, -COOEt, -COOBn, etc.

R⁹, R¹⁰: H, Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, 4-Cl-Ph, Nap, Py,
OMe, OEt, SMe, SEt, NMe₂, NEt₂, etc.

R¹¹: Me, Et, iPr, Ph, 4-Me-Ph, etc.

R⁷: -CHO, Ac, Bz,
-OMe, -OEt, -OBn, -SMe, -SEt, -SBn,
-COOMe, -COOEt, -COOBuᵗ, -COOBn, -COSMe,
-CONH₂, -CONMe₂, -CONEt₂,
-CN, -NO₂, -PO(OMe)₂, -SO₂Me, etc.

【0167】

本発明で用いられる上記一般式(1)で表されるリン酸誘導体において、A¹で示されるスペーサーとしては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基等の置換基を有していてもよい2価の有機基等が挙げられる。

【0168】

置換基を有していてもよいアルキレン基は、アルキレン基及び置換アルキレン基が挙げ

られる。アルキレン基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1~10のアルキレン基が挙げられ、その具体例としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ブチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0169】

置換アルキレン基としては、前記アルキレン基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアルキレン基が挙げられる。置換基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基で説明した置換基と同じであってよい。置換アルキレン基の具体例としては、1, 2-ジフェニルエチレン基、1, 2-ジ(4-メチルフェニル)エチレン基、1, 2-ジシクロヘキシルエチレン基、1, 3-ジオキソラン-4, 5-ジイル基等が挙げられる。

【0170】

置換基を有していてもよいアリーレン基は、アリーレン基及び置換アリーレン基が挙げられる。アリーレン基としては、例えば炭素数6~20のアリーレン基が挙げられ、その具体例としては、フェニレン基、ビフェニルジイル基、ビナフタレンジイル基等が挙げられる。置換アリーレン基としては、前記アリーレン基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアリーレン基が挙げられる。置換基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基で説明した置換基と同じであってよい。

【0171】

これら2価の有機基は、該有機基の末端又は鎖中の任意の位置に酸素原子、カルボニル基等の基を少なくとも1個有していてもよい。

【0172】

また、一般式(1)で表されるリン酸誘導体が光学活性リン酸誘導体である場合には、 A^1 で示されるスペーサーは光学活性部位を有するスペーサーが好ましい。前記光学活性部位を有するスペーサーの具体例としては、1, 2-ジメチルエチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 2-ジフェニルエチレン基、1, 2-ジ(4-メチルフェニル)エチレン基、1, 2-ジシクロヘキシルエチレン基、1, 3-ジオキソラン-4, 5-ジイル基、ビフェニルジイル基、ビナフタレンジイル基等が挙げられる。

【0173】

X^1 及び X^2 で示される二価の非金属原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。二価の非金属原子団としては、例えば、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、 $-CR^{15}R^{16}-$ { R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又はEWG³(EWG³は電子吸引力性基を示す。)}を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、EWG³である。}等が挙げられる。

【0174】

二価の非金属原子団において、 $-NR^{13}-$ における置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよいアシル基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した各基と同じであってよい。

【0175】

R^{15} 又は R^{16} で示される、置換基を有していてもよい炭化水素基は、上記一般式(2)において、 R^1 で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基と同じであってよい。

EWG³は、上記一般式(3)における、 R^4 及び R^5 で説明したEWG¹と同じであってよい。

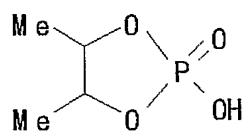
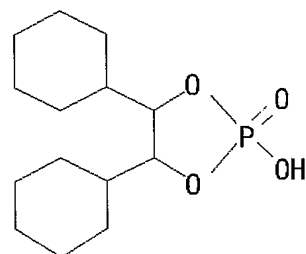
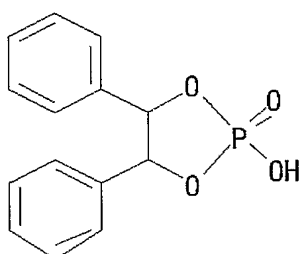
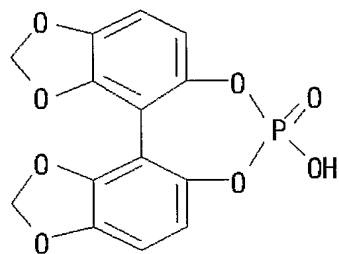
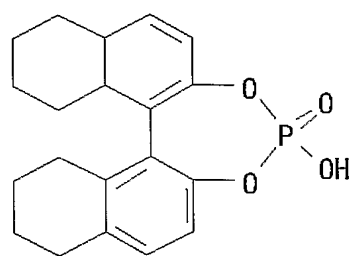
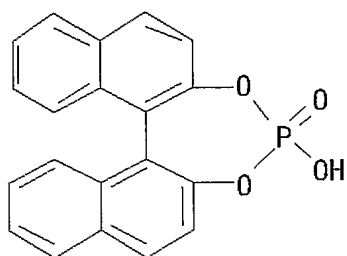
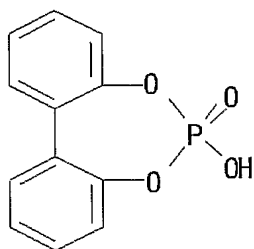
【0176】

一般式(1)で表されるリン酸誘導体の具体例としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

例示化合物1-1:

【0177】

【化44】

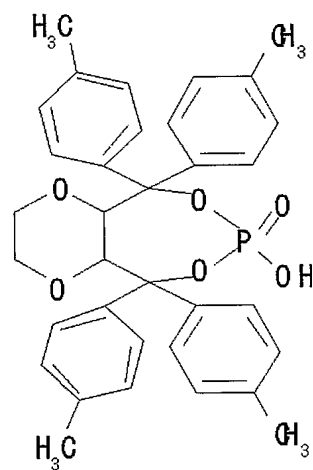
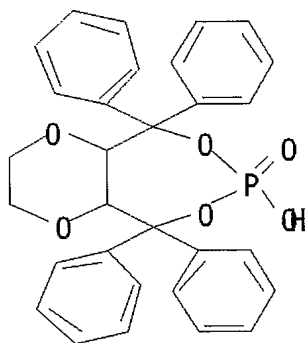
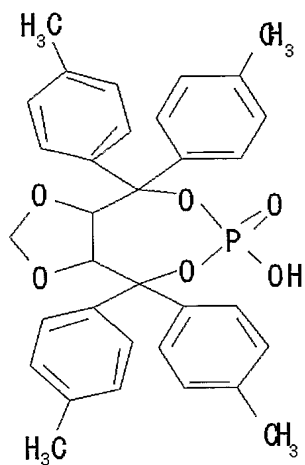
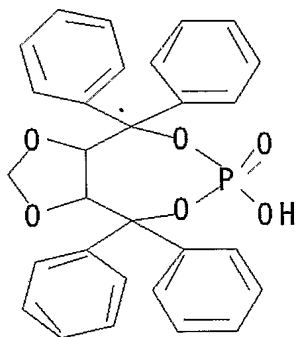


【0178】

例示化合物 1-2:

【0179】

【化 45】

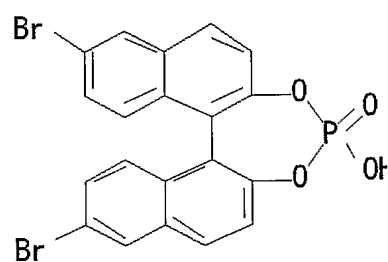
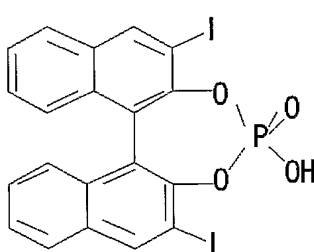
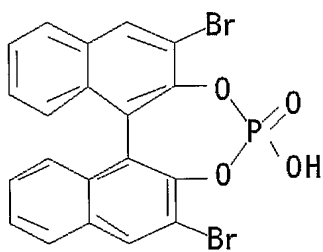
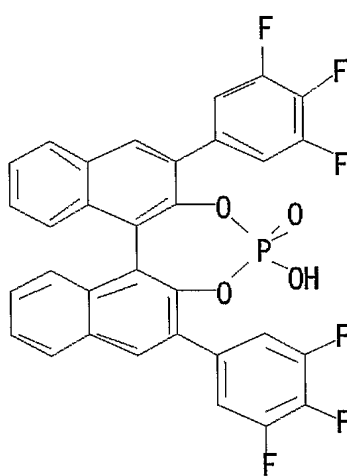
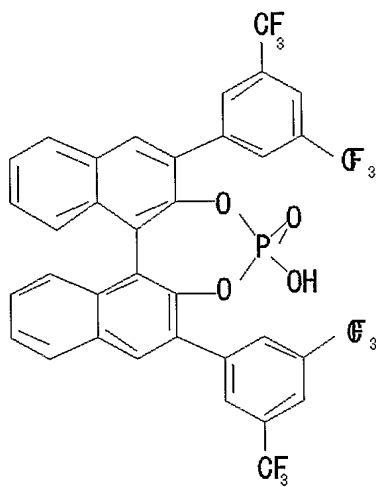
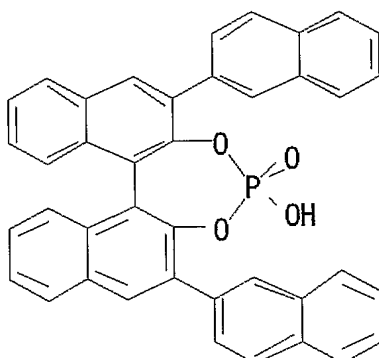
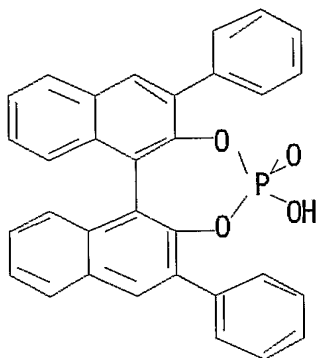


【0180】

例示化合物 1-3 :

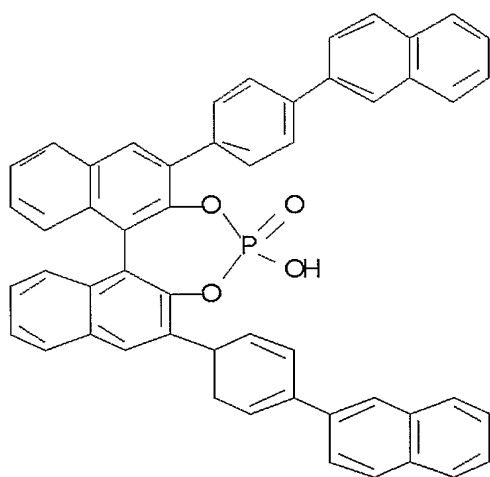
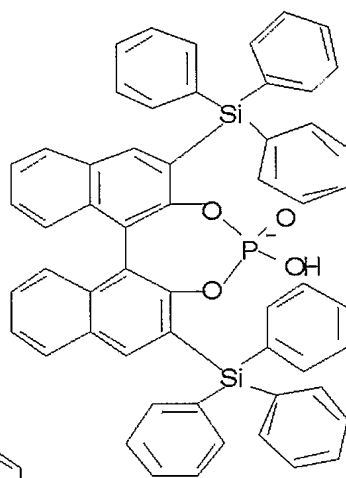
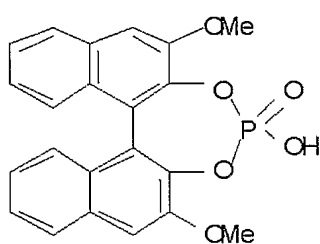
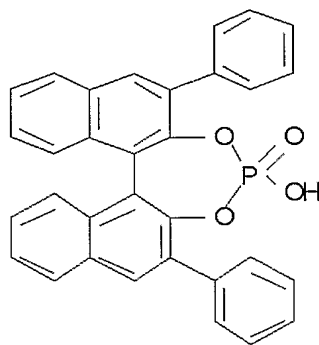
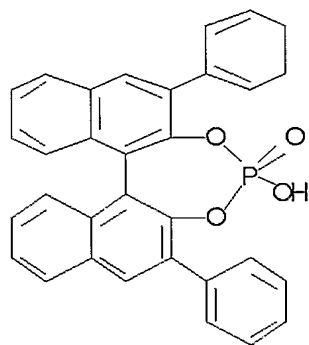
【0181】

【化 46】



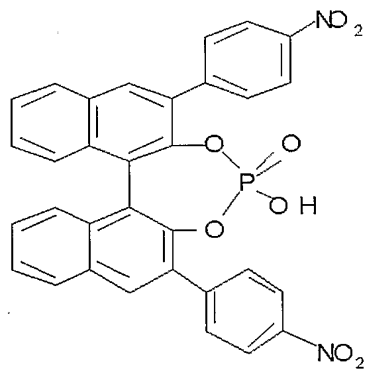
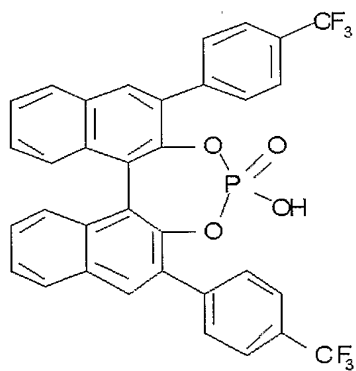
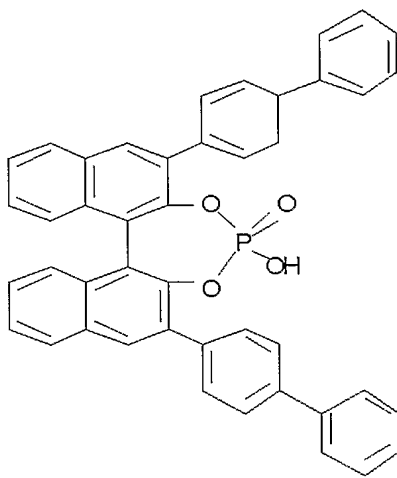
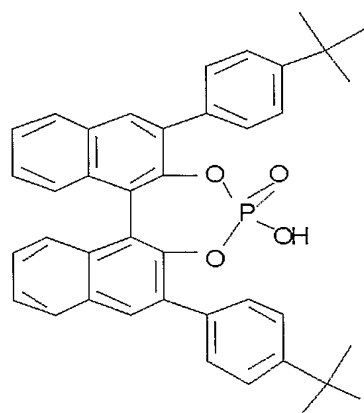
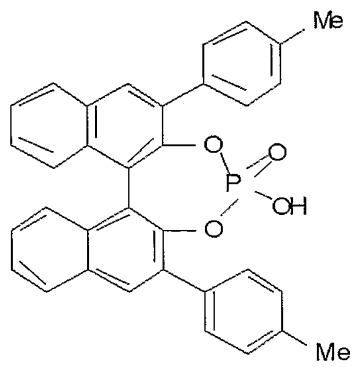
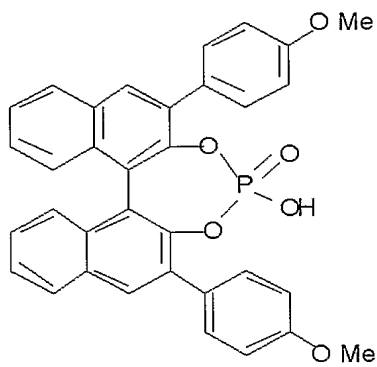
【0182】

【化 47】



【0183】

【化 48】

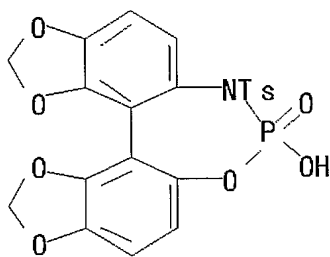
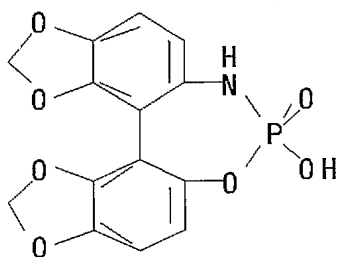
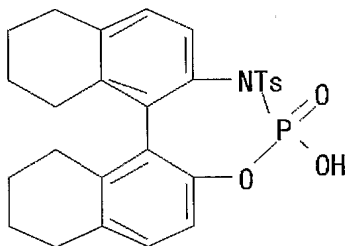
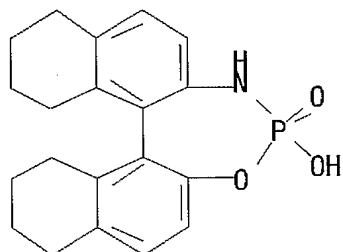
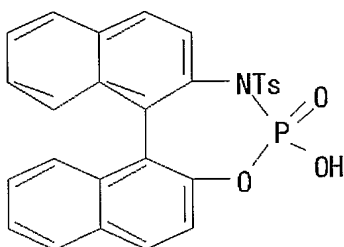
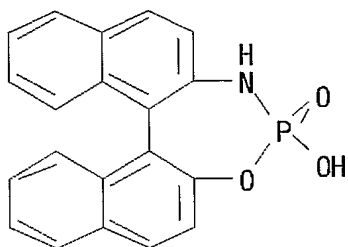
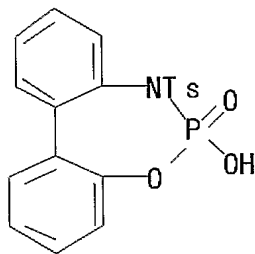
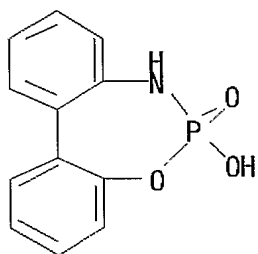


【0184】

例示化合物 1-4:

【0185】

【化 49】

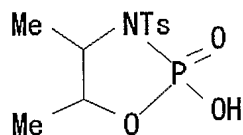
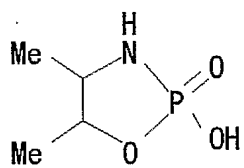
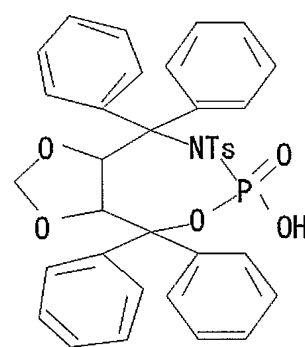
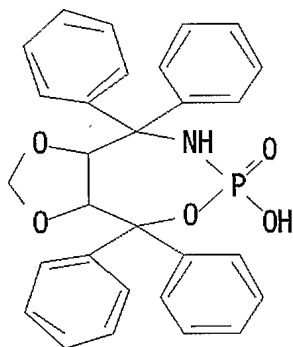
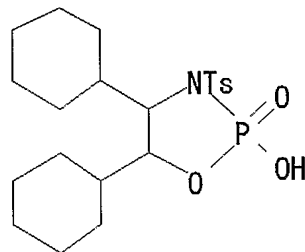
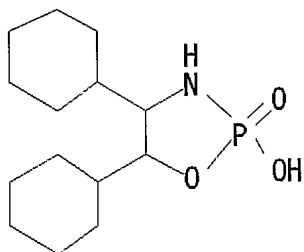
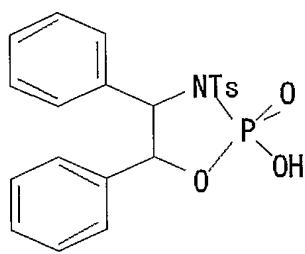
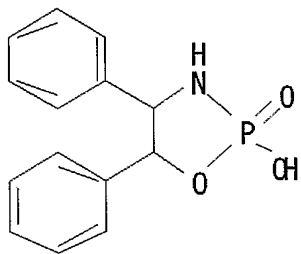


【0186】

例示化合物 1-5:

【0187】

【化50】

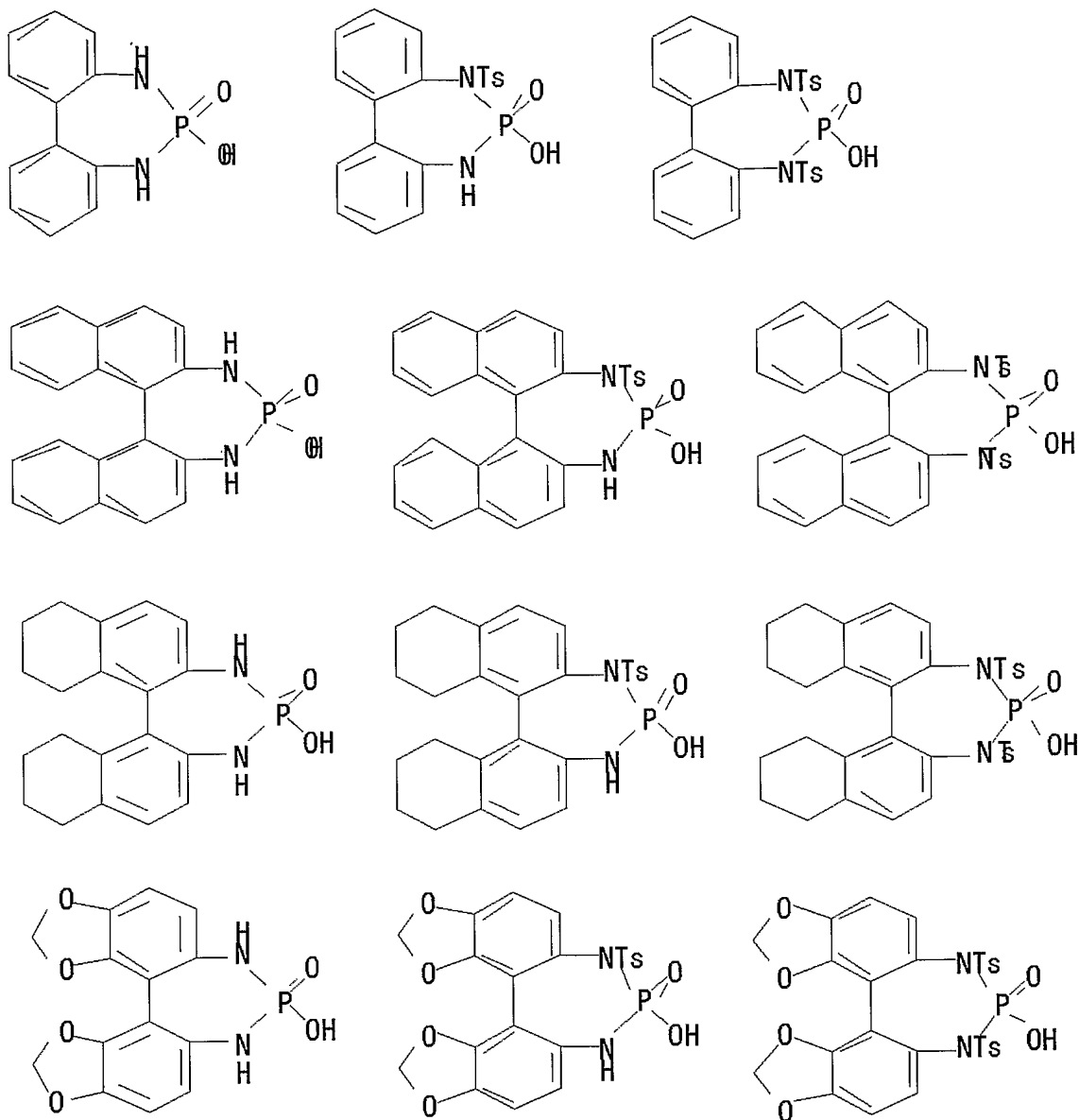


【0188】

例示化合物 1-6 :

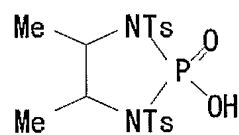
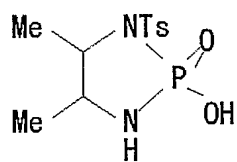
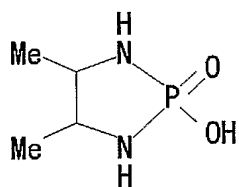
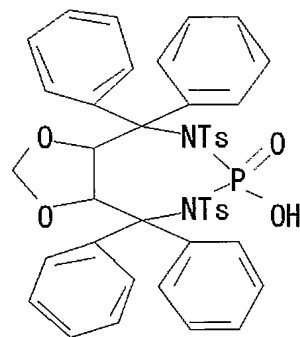
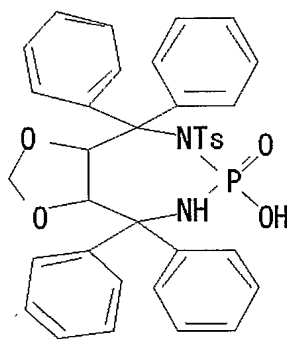
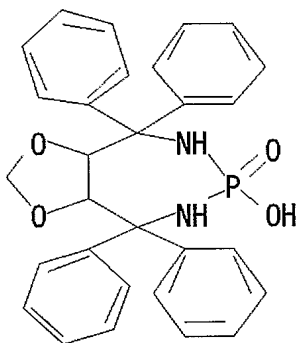
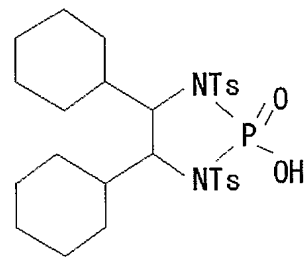
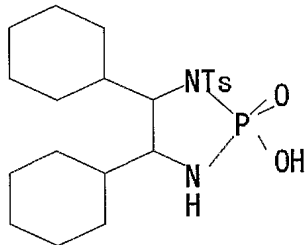
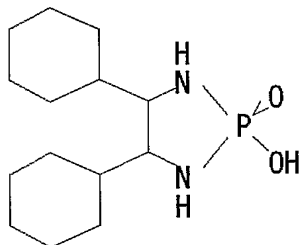
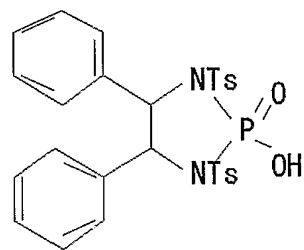
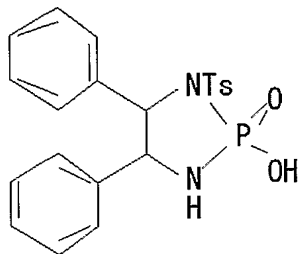
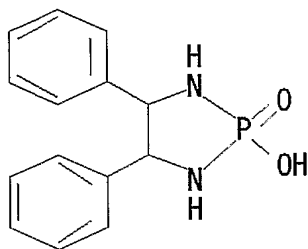
【0189】

【化 51】



【0190】
 例示化合物 1-7 :
 【0191】

【化52】

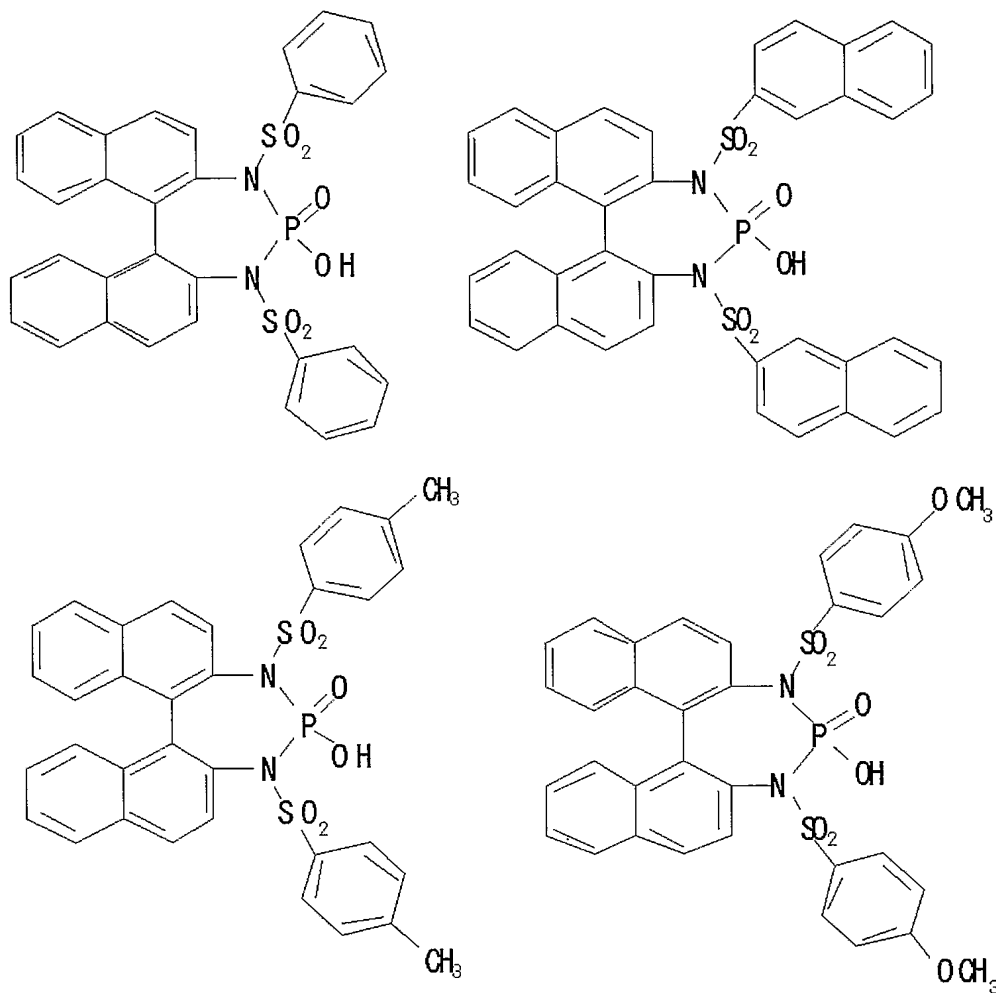


【0192】

例示化合物 1-8:

【0193】

【化 5 3】

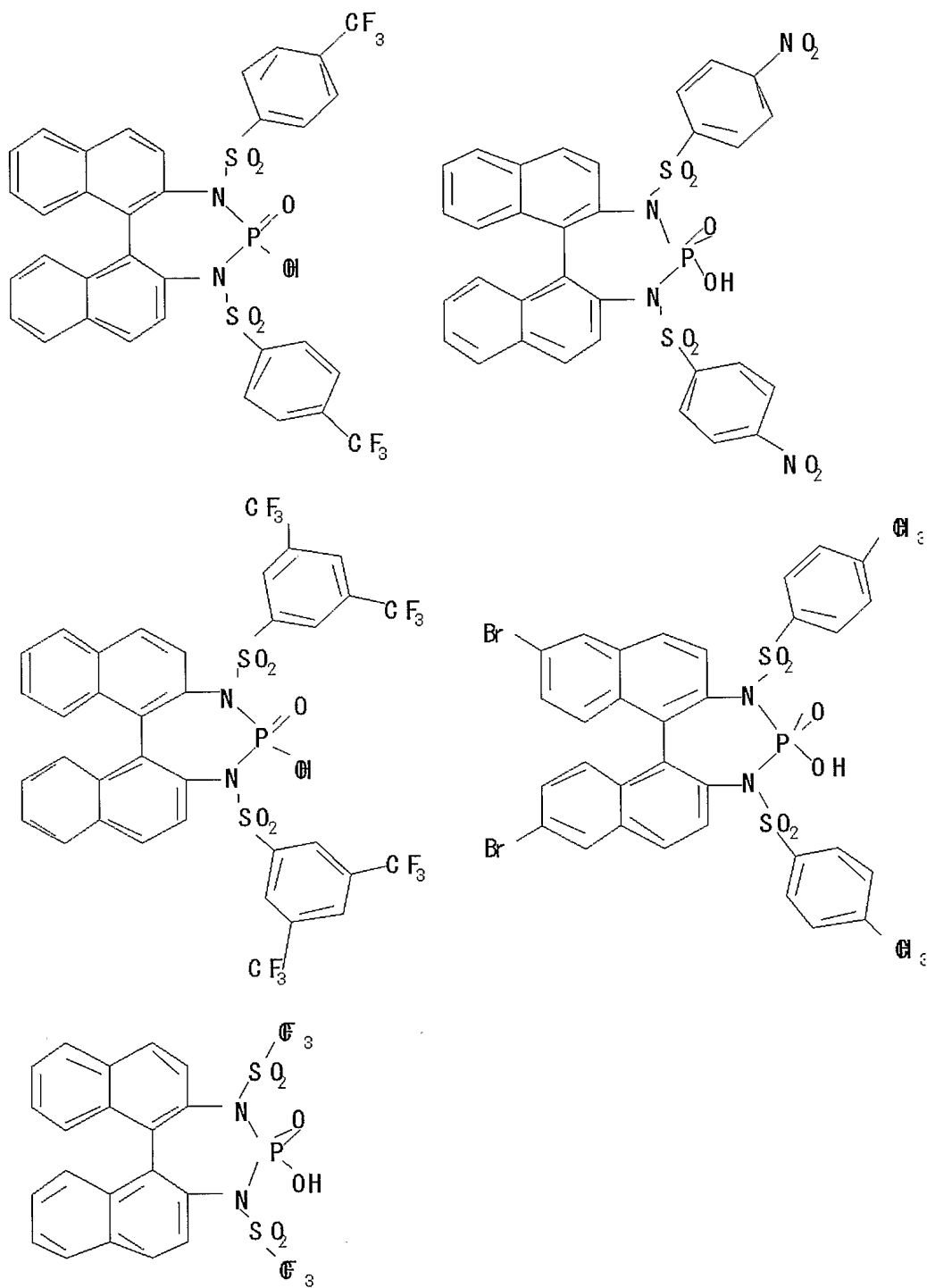


【0194】

例示化合物 1-9:

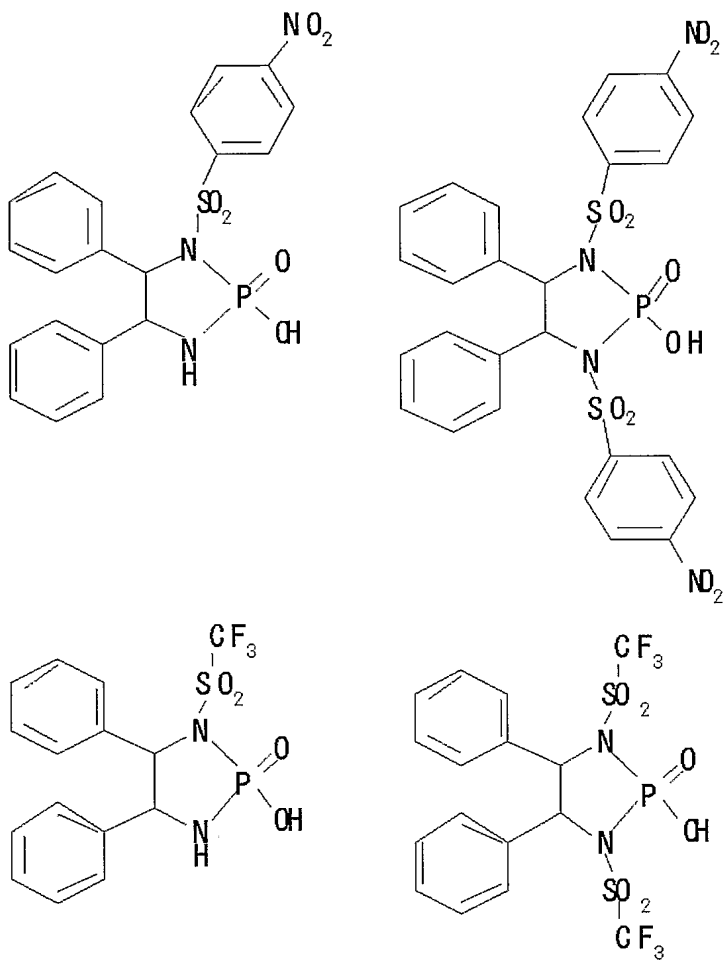
【0195】

【化 5 4】



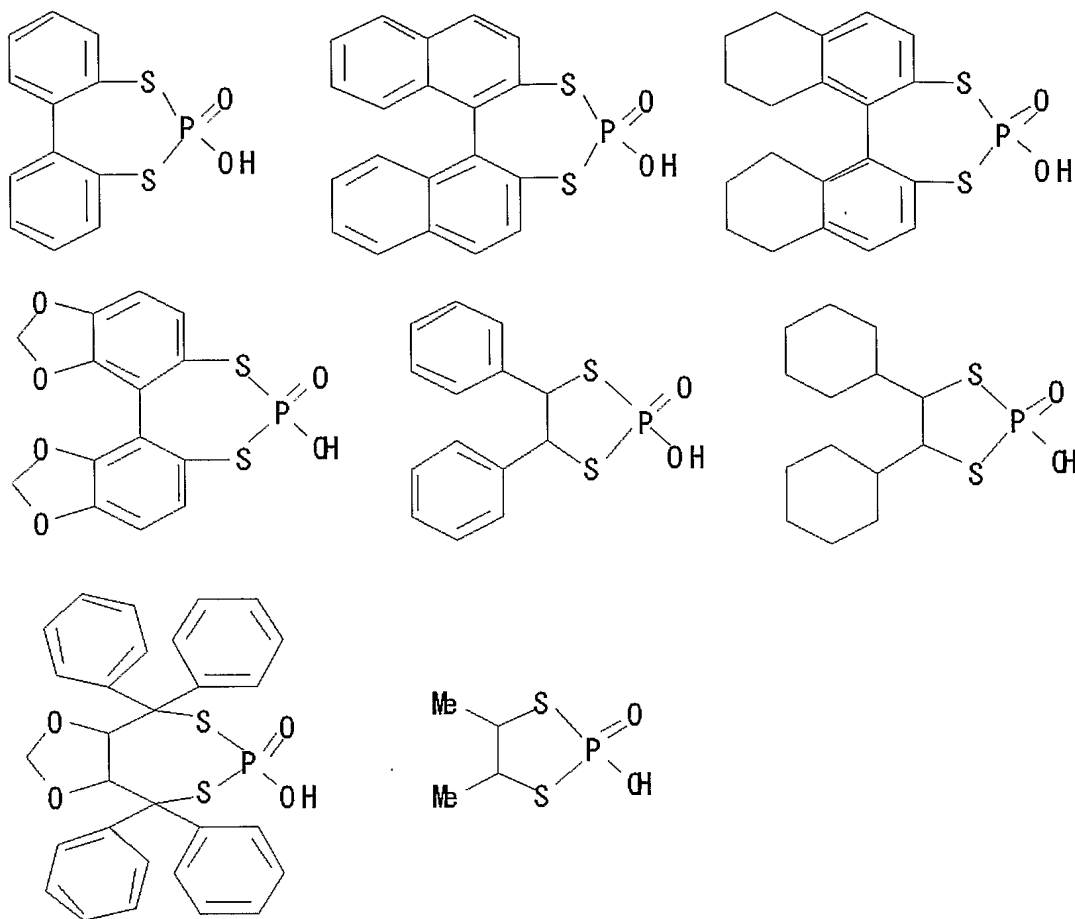
【0196】
 例示化合物 1-10 :
 【0197】

【化 5 5】



【0198】
 例示化合物 1-11 :
 【0199】

【化 56】

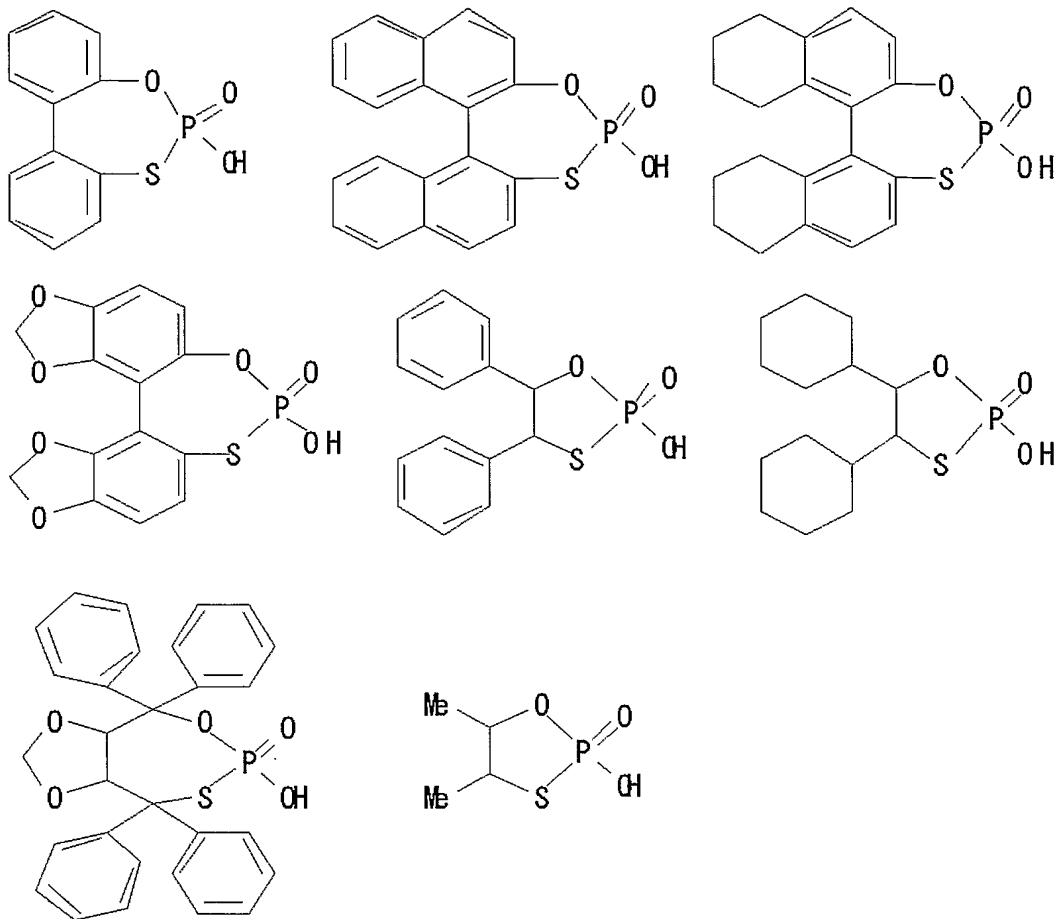


【0200】

例示化合物 1-12 :

【0201】

【化 57】

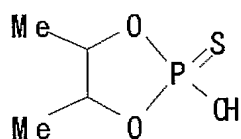
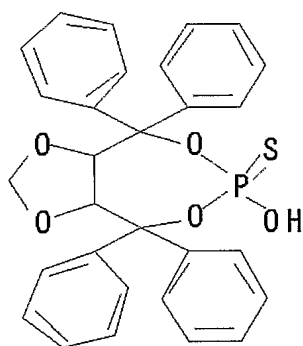
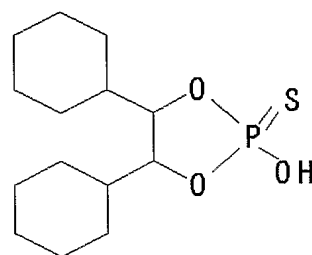
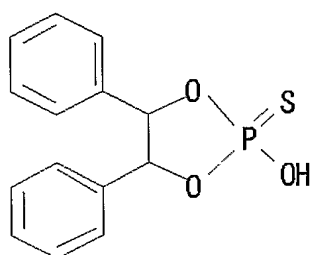
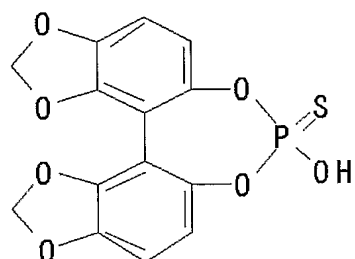
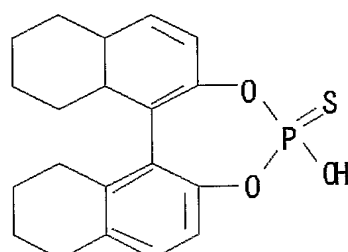
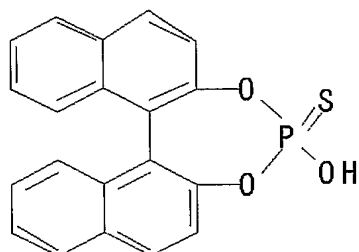
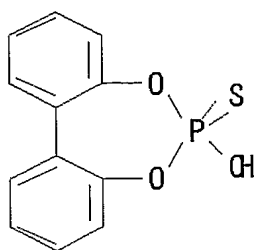


【0202】

例示化合物 1-13:

【0203】

【化 58】

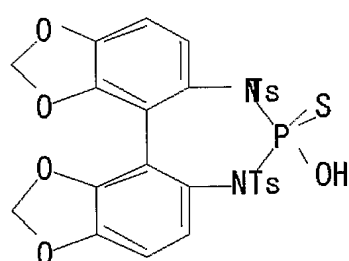
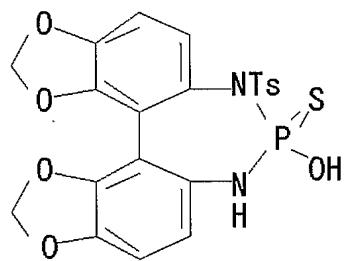
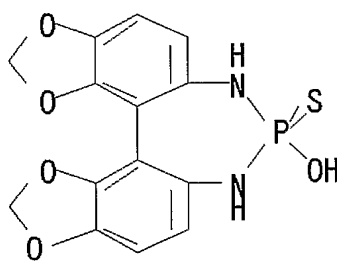
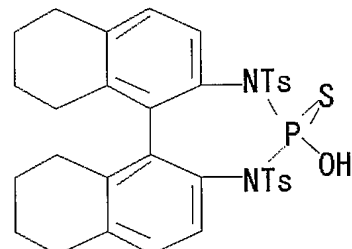
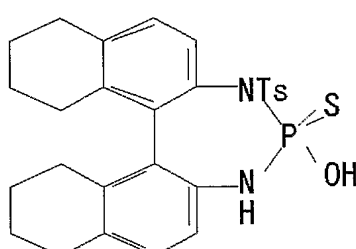
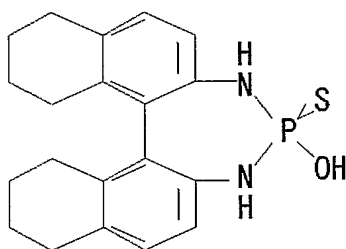
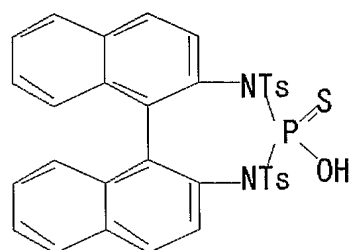
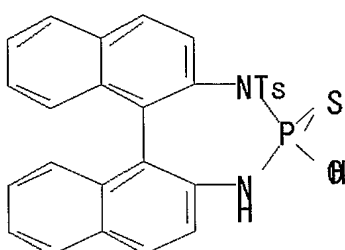
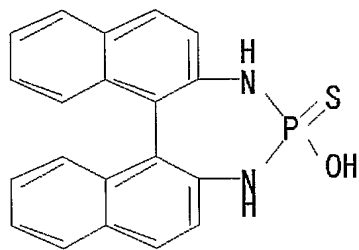
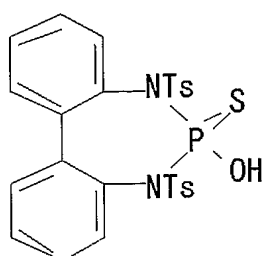
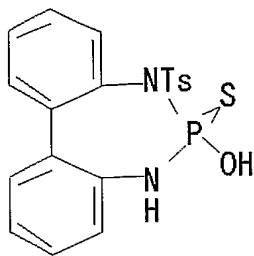
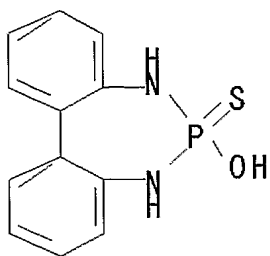


【0204】

例示化合物 1-14:

【0205】

【化 59】

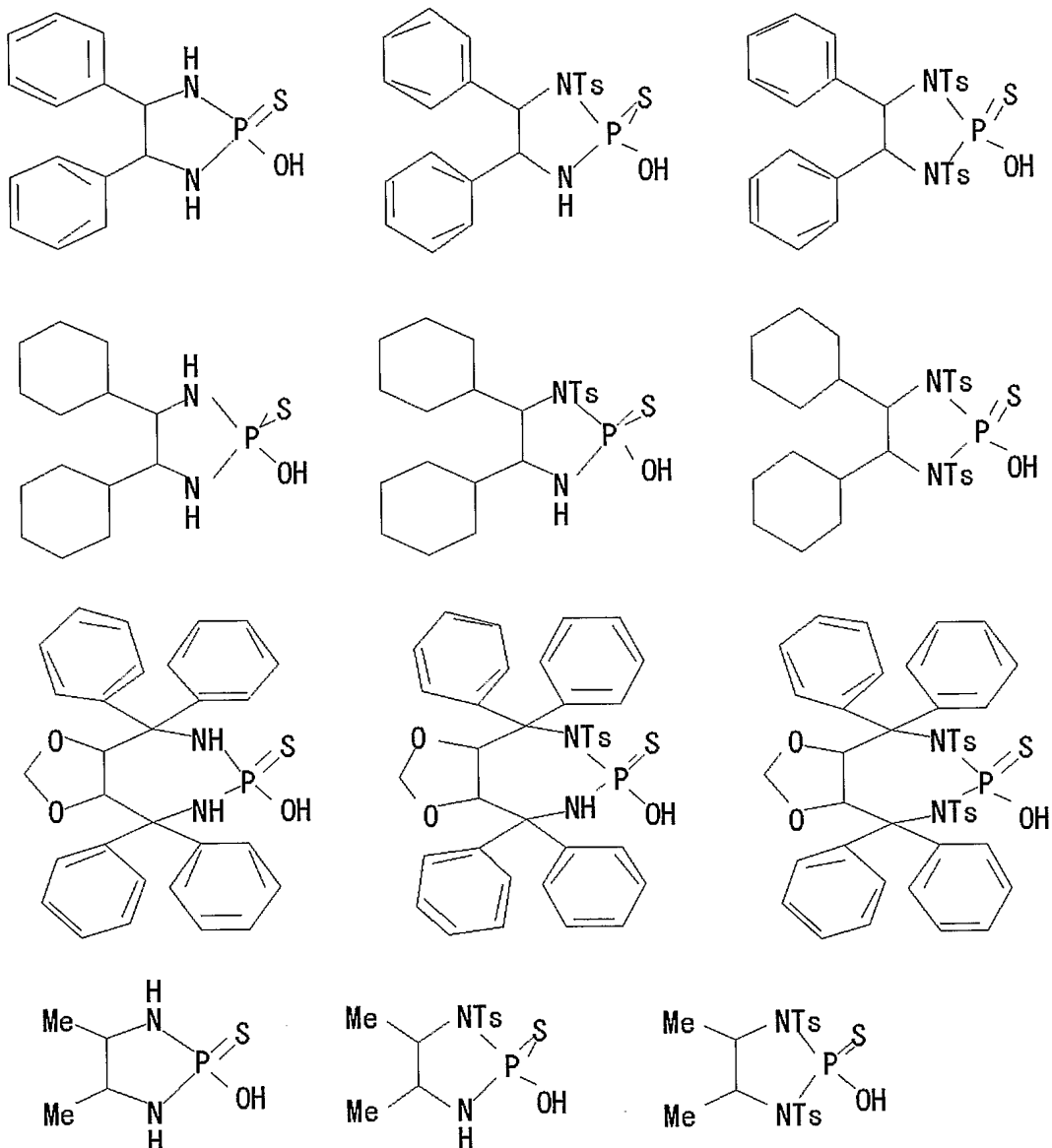


【0206】

例示化合物 1-15:

【0207】

【化 60】



【0208】

これら一般式(1)で表されるリン酸誘導体は、リン酸部分の-OHが、金属塩又はアンモニウム塩になっているものも含む。

金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属の塩、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属の塩等が挙げられる。

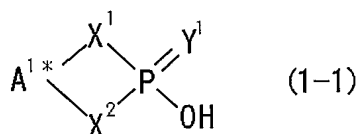
アンモニウム塩としては、アンモニア、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ヘキサデシルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N-メチルモルホリン等の脂肪族アミン、例えばN,N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の芳香族アミン、例えばピペリジン等の飽和複素環アミン等のアミンとの塩等が挙げられる。

【0209】

一般式(1)で表されるリン酸誘導体は、本発明の製造方法において、光学活性化合物を製造する場合には、一般式(1-1)

【0210】

【化 6 1】



【0 2 1 1】

(式中、 A^{1*} は光学活性部位を有するスペーサーを示し、 X^1 、 X^2 及び Y^1 は前記と同じ。) で表される光学活性リン酸誘導体が好ましい。

【0 2 1 2】

一般式 (1-1) において、 A^{1*} で示される光学活性部位を有するスペーサーとしては、上記一般式 (1) における A^1 で示されるスペーサーの中でも、光学活性部位を有するスペーサーが挙げられる。

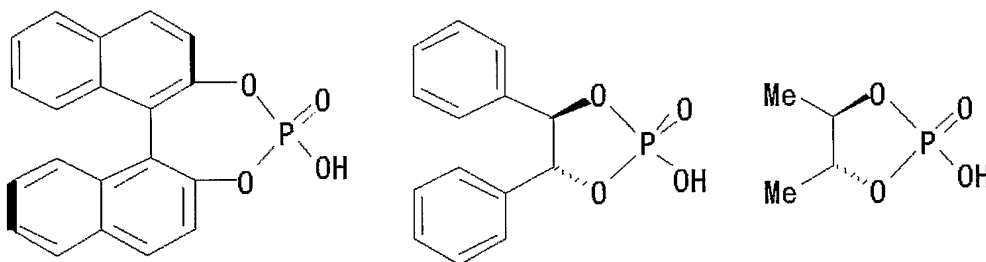
【0 2 1 3】

上記一般式 (1-1) で表される光学活性リン酸誘導体の具体例としては、上記一般式 (1) で表されるリン酸誘導体の具体例として例示したリン酸誘導体の中で、光学活性体となる化合物が挙げられる。上記一般式 (1-1) で表される光学活性リン酸誘導体の代表例を挙げると、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

例示化合物 1-1-1:

【0 2 1 4】

【化 6 2】

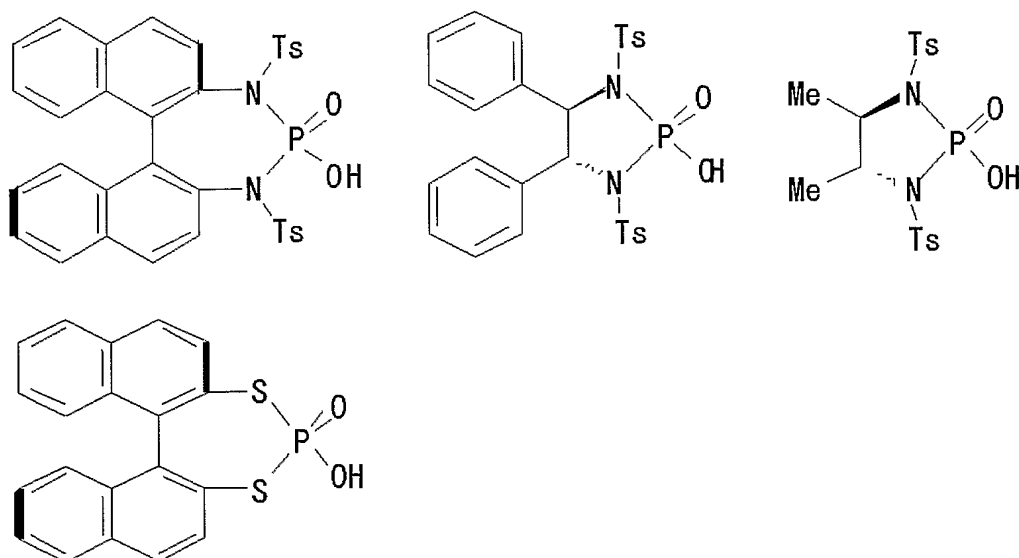


【0 2 1 5】

例示化合物 1-1-2:

【0 2 1 6】

【化 6 3】

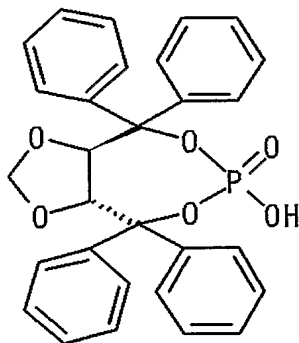


【0 2 1 7】

例示化合物 1-1-3:

【0218】

【化64】

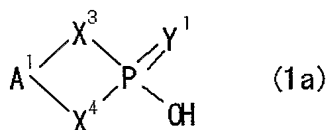


【0219】

上記一般式(1)で表されるリン酸誘導体は、一般式(1a)

【0220】

【化65】



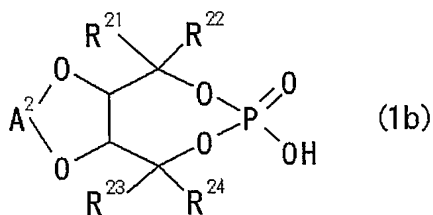
(1a)

【0221】

[式中、 A^1 はスペーサーを示し、 X^3 及び X^4 は夫々独立して酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ (R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は EWG^3 (EWG^3 は電子吸引性基を示す。)を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、 EWG^3 である。)] を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す。但し、i) $X^3 = X^4$ の場合には、 X^3 及び X^4 は $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)一、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ であり、また、 X^3 及び X^4 が $-NR^{13}-$ のときは、該 $-NR^{13}-$ は $-NR^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。)である。また、ii) X^3 及び X^4 が異なる場合には、 X^3 及び X^4 の何れか一方は $-NR^{13}-$ であり、かつ、該 $-NR^{13}-$ は、 $-NR^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。)であり、他方は酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。)、硫黄原子又は $-CR^{15}R^{16}-$ である。] で表されるリン酸誘導体、一般式(1b)

【0222】

【化66】



(1b)

【0223】

(式中、 A^2 はスペーサーを示し、 $R^{21} \sim R^{24}$ は夫々独立して置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素環基を示す。) で表されるリン酸誘導体等が好ましい。

【0224】

一般式(1a)において、 X^3 及び X^4 は夫々独立して酸素原子、 $-NR^{13}-$ (R^{13}

³ は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。) 、硫黄原子又は $-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-$ (R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は EWG³ (EWG³ は電子吸引性基を示す。) を示す。但し、 R^{15} 及び R^{16} の何れか一方は、EWG³ である。) を示し、 Y^1 は酸素原子又は硫黄原子を示す。但し、i) $\text{X}^3 = \text{X}^4$ の場合には、 X^3 及び X^4 は $-\text{NR}^{13}$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。) 、硫黄原子又は $-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-$ であり、また、 X^3 及び X^4 が $-\text{NR}^{13}$ のときは、該 $-\text{NR}^{13}$ は $-\text{NR}^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。) である。また、ii) X^3 及び X^4 が異なる場合には、 X^3 及び X^4 の何れか一方は $-\text{NR}^{13}$ であり、かつ、該 $-\text{NR}^{13}$ は、 $-\text{NR}^a-$ (R^a はスルホン酸由来のアシル基を示す。) であり、他方は酸素原子、 $-\text{NR}^{13}$ (R^{13} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示す。) 、硫黄原子又は $-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-$ である。

R^a で示されるスルホン酸由来のアシル基は、上記意パン式 (2) において、 R^1 で保護基で説明した置換基を有していてもよいアシル基で説明したスルホン酸由来のアシル基と同じであってよい。

【0225】

一般式 (1a) で表されるリン酸誘導体の具体例としては、例えば上記例示化合物 1-4 ~ 1-15 で例示した化合物等が挙げられる。

【0226】

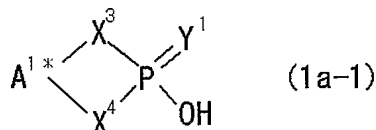
一般式 (1b) で表されるリン酸誘導体の具体例としては、上記例示化合物 1-2 で例示した化合物等が挙げられる。

【0227】

また、前記一般式 (1a) 及び一般式 (1b) で表されるリン酸誘導体はそれぞれ、一般式 (1a-1)

【0228】

【化67】

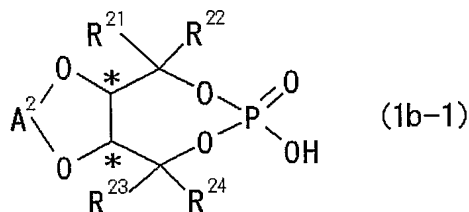


【0229】

(式中、 A^{1*} 、 X^3 、 X^4 及び Y^1 は前記と同じ。但し、 X^3 が $-\text{NR}^{13}$ のときは、該 NR^{13} における R^{13} と A^{1*} とが一緒になって結合して環を形成することはない。) で表される光学活性リン酸誘導体、及び一般式 (1b-1)

【0230】

【化68】



【0231】

(式中、 A^{2*} は光学活性部位を有するスペーサーを示し、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は前記と同じ。) で表される光学活性リン酸誘導体が好ましい。

【0232】

一般式 (1a-1) で表されるリン酸誘導体の具体例としては、例えば上記例示化合物 1-4 ~ 1-15 で例示したリン酸誘導体の中で、光学活性体となる化合物が挙げられる。上記一般式 (1a-1) で表される光学活性リン酸誘導体の代表例を挙げると、例えば

上記例示化合物 1-1-2 で表される化合物等が挙げられる。

【0233】

一般式 (1b-1) で表されるリン酸誘導体の具体例としては、例えば上記例示化合物 1-2 で例示したリン酸誘導体の中で、光学活性体となる化合物が挙げられる。上記一般式 (1b-1) で表される光学活性リン酸誘導体の代表例を挙げると、例えば上記例示化合物 1-1-3 で表される化合物等が挙げられる。

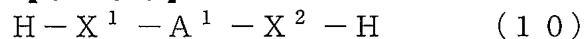
【0234】

一般式 (1) で表されるリン酸誘導体は、例えば下記のようにして製造することができる。

【0235】

例えば、一般式 (10)

【0236】



(式中、 A^1 、 X^1 及び X^2 は前記と同じ。) で表される化合物とリン酸化剤とを反応させることにより、上記一般式 (1) で表されるリン酸誘導体を得ることができる。

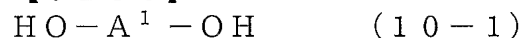
【0237】

一般式 (10) で表される化合物としては、例えば、ジオール類、アミノアルコール類、ジアミン類、ジチオール類、メルカプトアルコール類、メルカプトアミン類等が挙げられる。

【0238】

ジオール類としては、例えば、一般式 (10-1)

【0239】



(式中、 A^1 は前記と同じ。) で表されるジオール類が挙げられる。

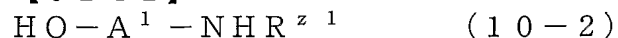
【0240】

ジオール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、カテコール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 2-ジフェニルエチレングリコール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、1, 1'-ビ-2-ナフトール、5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ (1, 1'-ビナフタレン) -2, 2'-ジオール等が挙げられる。

【0241】

アミノアルコール類としては、例えば、一般式 (10-2)

【0242】



(式中、 R^{z1} は水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示し、 A^1 は前記と同じ。) で表されるアミノアルコール類が挙げられる。

上記 R^{z1} 及び後述する $R^{z2} \sim R^{z4}$ で示される置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよいアシル基は、上記 $-NR^{13}$ における R^{13} で説明した各基と同じであってよい。

【0243】

アミノアルコール類の具体例としては、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、o-アミノフェノール、1-アミノ-1, 2-ジフェニルエチルアルコール、2-アミノ-2'-ヒドロキシビフェニル、2-アミノ-2'-ヒドロキシビナフチル、2-(N-(4-トルエンシルホニル)アミノ)-2'-ヒドロキシビフェニル、2-(N-(4-トルエンシルホニル)アミノ)-2'-ヒドロキシビナフチル等が挙げられる。

【0244】

ジアミン類としては、例えば、一般式 (10-3)

【0245】



{式中、 R^{z2} 及び R^{z3} は夫々独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示し、 A^1 は前記と同じ。} で表されるジアミン類が挙げられる。

【0246】

ジアミン類の具体例としては、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、1, 2-フェニレンジアミン、2, 2'-ジアミノビナフチル、1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、1, 2-ジナフチルエチレンジアミン等のN無置換ジアミン類、N-ベンゼンスルホニル-1, 2-フェニレンジアミン、N-メタンスルホニル-1, 2-フェニレンジアミン、N-(4-トルエンスルホニル)-1, 2-フェニレンジアミン、N-ベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン等のNモノ置換ジアミン類、N, N'-ジベンゼンスルホニル-1, 2-フェニレンジアミン、N, N'-ジメタンスルホニル-1, 2-フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゼンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N, N'-ジメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N, N'-ジベンゼンスルホニル-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、N, N'-ジメタンスルホニル-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、2, 2-ジ(N, N'-ジベンゼンスルホニル)アミノビナフチル、2, 2-ジ(N, N'-ジメタンスルホニル)アミノビナフチル、2, 2-ジ(N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル))アミノビナフチル等のNジ置換ジアミン類等が挙げられる。

【0247】

ジチオール類としては、例えば、一般式(10-4)

【0248】



(式中、 A^1 は前記と同じ。) で表されるジチオール類が挙げられる。

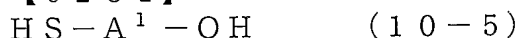
【0249】

ジチオール類の具体例としては、エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール等が挙げられる。

【0250】

メルカプトアルコール類としては、例えば、一般式(10-5)

【0251】



(式中、 A^1 は前記と同じ。) で表されるメルカプトアルコール類が挙げられる。

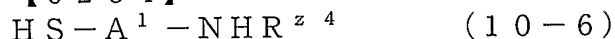
【0252】

メルカプトアルコール類の具体例としては、2-メルカプトエタノール、2-ヒドロキシチオフェノール等が挙げられる。

【0253】

メルカプトアミン類としては、例えば、一般式(10-6)

【0254】



(式中、 R^{z4} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいアシル基を示し、 A^1 は前記と同じ。) で表されるメルカプトアミン類が挙げられる。

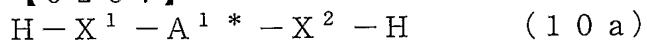
【0255】

メルカプトアミン類の具体例としては、2-アミノチオフェノール、2-(N-(4-トルエンスルホニル)アミノ)チオフェノール等が挙げられる。

【0256】

これら一般式(10)で表される化合物は、上記一般式(1)で表されるリン酸誘導体として上記一般式(1-1)で表される光学活性リン酸誘導体を得るためには、一般式(10a)

【0257】



(式中、 A^1* 、 X^1 及び X^2 は前記と同じ。)で表される光学活性化合物を用いることが好ましい。また、上記一般式(10-1)～(10-6)で表される化合物も同様である。

【0258】

上記一般式(10a)で表される光学活性化合物は、上記一般式(10)で表される化合物として例示したジオール類、アミノアルコール類、ジアミン類、ジチオール類、メルカプトアルコール類、メルカプトアミン類等の化合物の中でも、光学活性体となるものであれば何れにてもよい。上記一般式(10a)で表される光学活性化合物として、ジオール類、アミノアルコール類及びジアミン類を代表例として例示すると、その具体例としては、(1R, 2R)-1, 2-シクロヘキサンジオール、(1R, 2S)-1, 2-シクロヘキサンジオール、(1S, 2R)-1, 2-シクロヘキサンジオール、(1S, 2S)-1, 2-シクロヘキサンジオール、(1R, 2R)-1, 2-ジフェニルエチレングリコール、(1R, 2S)-1, 2-ジフェニルエチレングリコール、(1S, 2R)-1, 2-ジフェニルエチレングリコール、(1S, 2S)-1, 2-ジフェニルエチレングリコール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、(R)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、(S)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、(R)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ(1, 1'-ビナフタレン)-2, 2'-ジオール、(S)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ(1, 1'-ビナフタレン)-2, 2'-ジオール等の光学活性ジオール類、(1R, 2R)-1-アミノ-1, 2-ジフェニルエチルアルコール、(1R, 2S)-1-アミノ-1, 2-ジフェニルエチルアルコール、(1S, 2R)-1-アミノ-1, 2-ジフェニルエチルアルコール、(1S, 2S)-1-アミノ-1, 2-ジフェニルエチルアルコール等の光学活性アミノアルコール類、(1R, 2R)-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、(1R, 2S)-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、(1S, 2R)-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、(1S, 2S)-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、(1R, 2R)-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、(1R, 2S)-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、(1S, 2R)-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、(1S, 2S)-1, 2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、(R)-2, 2'-ジアミノ-1, 1'-ビナフチル、(S)-2, 2'-ジアミノ-1, 1'-ビナフチル、(1R, 2R)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1R, 2S)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1S, 2R)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1S, 2S)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1R, 2R)-N-(4-トルエンスルホニル)-1, 2-フェニレンジアミン、(1R, 2S)-N-(4-トルエンスルホニル)-1, 2-フェニレンジアミン、(1S, 2R)-N-(4-トルエンスルホニル)-1, 2-フェニレンジアミン、(1S, 2S)-N-(4-トルエンスルホニル)-1, 2-フェニレンジアミン、(1R, 2R)-N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1R, 2S)-N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1S, 2R)-N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(1S, 2S)-N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、(R)-2, 2-ジ(N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル))アミノビナフチル、(S)-2, 2-ジ(N, N'-ジ(4-トルエンスルホニル))アミノビナフチル等の光学活性ジアミン類等が挙げられる。

【0259】

これら上記一般式(10)で表される化合物は、市販品を用いても、適宜製造したもの

を用いてもよい。また、一般式(10)で表される化合物として、例えばジアミン類、アミノアルコール類又はメルカプトアミン類を用いる場合には、アミノ基部分が無置換のジアミン類、アミノアルコール類又はメルカプトアミン類とリン酸化剤とを反応させた後、該アミノ基に置換基を有していてもよい炭化水素基及び／又は置換基を有していてもよいアシル基を導入しても、或いはアミノ基部分に置換基を有していてもよい炭化水素基及び／又は置換基を有していてもよいアシル基を導入した上記一般式(10)で表される化合物とリン酸化剤とを反応させてもよい。

【0260】

一般式(1)で表されるリン酸誘導体を製造する際に用いられるリン酸化剤としては、例えばオキシ塩化リン、オキシ臭化リン等のオキシハロゲン化リン、例えば塩化リン(IV)、臭化リン(IV)等のハロゲン化リン、例えばジクロロアリロキシホスフィン、ジクロロメチルホスフィン等のジハロゲノホスフィン類等が挙げられる。これらリン酸化剤は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

【0261】

上記一般式(10)で表される化合物及びリン酸化剤の使用量は、用いる上記一般式(10)で表される化合物及びリン酸化剤の種類等により異なるため特に限定されないが、基質である一般式(10)で表される化合物に対して、リン酸化剤を通常1.0~5.0当量、好ましくは1.5~2.5当量の範囲から適宜選択される。

【0262】

リン酸誘導体の製造は、必要に応じて塩基の存在下で行ってもよい。塩基としては、無機塩基、有機塩基等が挙げられる。無機塩基としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。有機塩基としては、カリウムナフタレニド、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ・アルカリ土類金属の塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、トリーn-ブチルアミン、N-メチルモルホリン等の有機アミン類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物類、臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等の有機金属化合物類、4級アンモニウム塩等が挙げられる。

塩基の使用量は、用いる上記一般式(10)で表される化合物及びリン酸化剤の種類等により異なるため特に限定されないが、発生する酸の予想される当量に対して、通常1.0~5.0当量、好ましくは1.5~2.5当量の範囲から適宜選択される。

【0263】

リン酸誘導体の製造方法は、必要に応じて溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

溶媒の使用量は、用いる上記一般式(10)で表される化合物及びリン酸化剤の種類等

により異なるため特に限定されないが、基質である上記一般式(10)で表される化合物に対して、通常0.1~1M、好ましくは0.1~0.5Mの範囲から適宜選択される。

【0264】

尚、リン酸誘導体の製造方法は、上記した塩基や溶媒の他に、必要に応じてその他の成分を添加してもよい。また、リン酸誘導体の製造方法は、溶媒を用いずに、塩基中で行うこともできる。

【0265】

反応温度は、通常-78~100℃、好ましくは0~50℃の範囲から適宜選択される。

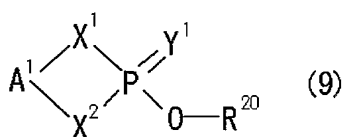
反応時間は、通常10分~10日、好ましくは1時間~7日の範囲から適宜選択される。

【0266】

一般式(1)で表されるリン酸誘導体は、リン酸化剤として、ジハロゲノアリロキシホスフィン類を用いた場合には、中間体として、例えば一般式(9)

【0267】

【化69】

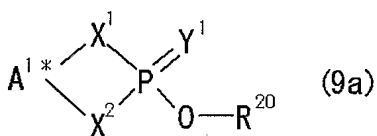


【0268】

(式中、R²⁰は置換基を有していてもよいアリル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を示し、A¹、X¹、X²及びY¹は前記と同じ。)で表されるリン酸誘導体、好ましくは一般式(9a)

【0269】

【化70】



【0270】

(式中は、A^{1*}、X¹、X²、Y¹及びR²⁰は前記と同じ。)で表される光学活性リン酸誘導体を製造した後、得られた該一般式(9a)で表される光学活性リン酸誘導体を必要に応じて遷移金属触媒の存在下、必要に応じて求核剤の存在下で反応させることにより、上記一般式(1)で表されるリン酸誘導体を得ることができる。

R²⁰で表される置換基を有していてもよいアリル基は、アリル基及び置換アリル基が挙げられる。

置換アリル基としては、アリル基の少なくとも1つの水素原子が置換基で置換されたアリル基が挙げられる。前記置換基は、上記一般式(2)において、R¹で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基で説明した置換基と同じであってよい。置換アリル基としては、例えば炭素数3~20の置換アリル基が挙げられ、その具体例としては、クロチル基、プレニル基、メタリル基、シンナミル基等が挙げられる。

置換基を有していてもよいベンジル基は、ベンジル基及び置換ベンジル基が挙げられる。

置換ベンジル基としては、ベンジル基の少なくとも1つの水素原子が置換基で置換されたベンジル基が挙げられる。前記置換基は、上記一般式(2)において、R¹で保護基として説明した置換基を有していてもよい炭化水素基で説明した置換基と同じであってよい。置換ベンジル基としては、例えば炭素数6~20の置換ベンジル基が挙げられる。

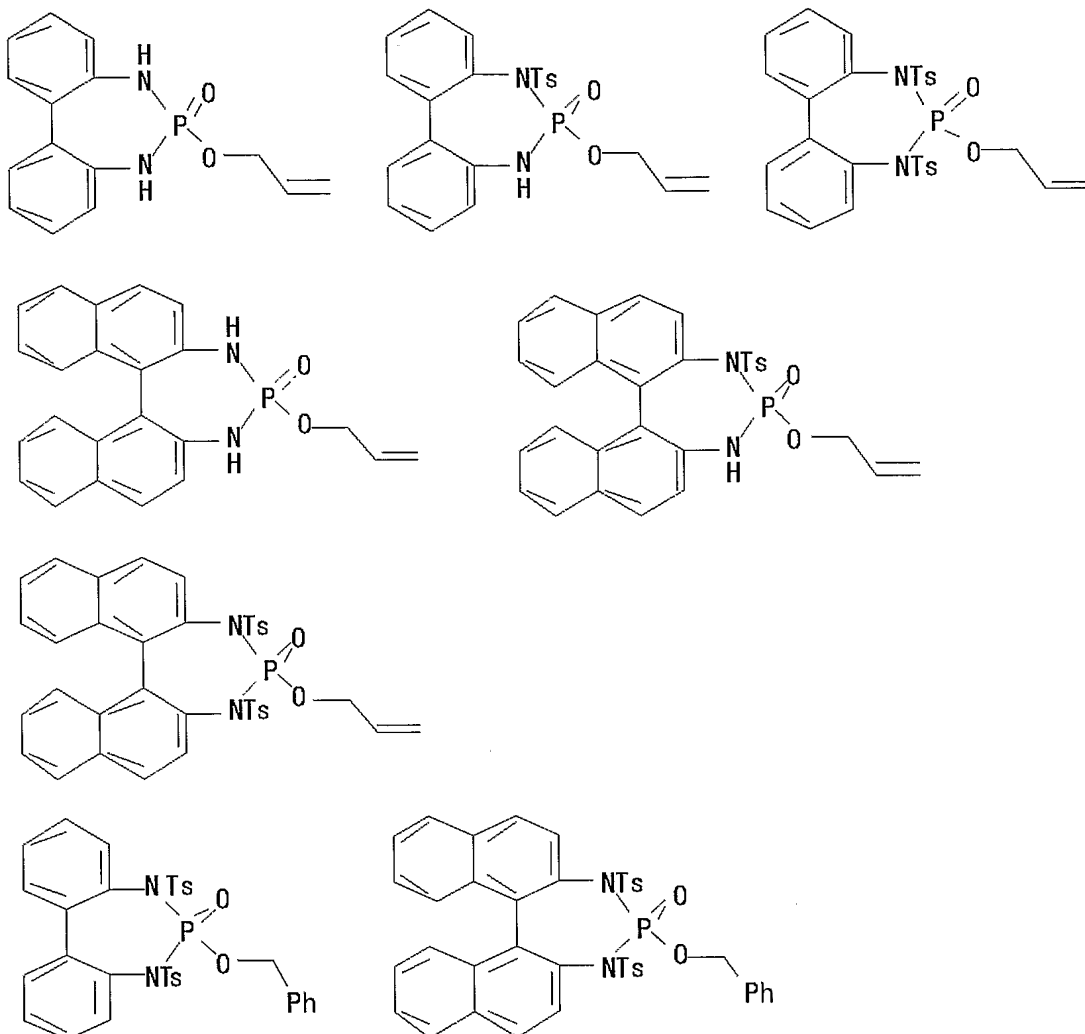
【0271】

一般式(9)で表されるリン酸誘導体の具体例としては、例えば下記化合物等が挙げら

れる。

【0272】

【化71】



【0273】

遷移金属触媒としては、高周期遷移金属の触媒が挙げられ、高周期遷移金属としては、パラジウム、白金、ロジウム、ニッケル、ルテニウム、モリブデン等が挙げられる。

これらの遷移金属触媒は、0～4価の何れの酸化状態で用いてもよい。このような場合に遷移金属触媒は、カウンターアニオンとして種々のハロゲン化物イオン、水酸化物イオン等を有していてもよい。

また、これらの遷移金属触媒は、必要に応じて適当な配位子を有していてもよい。前記配位子としては、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスファイト等の3価のリン配位子、各種のヘテロサイクリックカルベン配位子、アミン系配位子、硫黄系配位子等が挙げられる。また、これら遷移金属触媒及び配位子は、夫々単独で用いても2種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

遷移金属触媒の使用量は、用いる上記一般式(9)で表される化合物や用いる遷移金属触媒の種類等により異なるため特に限定されないが、上記一般式(9)で表される化合物に対して、遷移金属触媒を通常0.0001～1.0当量、好ましくは0.01～0.1当量の範囲から適宜選択される。

【0274】

求核剤としては、カルボン酸、フェノール類、アンモニウム塩、アルコール及び活性メチレン部位を有する化合物等が挙げられる。

カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、カテコール等が挙げられる。アンモニウム塩としては、ジエチルアンモニウム、シイソプロピルアンモニウム等の水素原子を少なくとも2個有するアンモニウムハロゲン化塩等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシエタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。活性メチレン部位を有する化合物としては、例えば上記一般式(3)で表される化合物等が挙げられる。

尚、これら求核剤は、予め調製したものを用いても、反応系内で酸と塩基とを混合して調製したものを用いてもよい。

求核剤の使用量は、用いる上記一般式(9)で表される化合物や遷移金属触媒の種類等により異なるため特に限定されないが、一般式(9)で表される化合物に対して、求核剤を通常1.0~10.0当量、好ましくは1.2~2.5当量の範囲から適宜選択される。

【0275】

この反応は、必要に応じて塩基の存在下で行うことができる。塩基の種類及びその使用量は、上記と同じである。

【0276】

また、この反応は、必要に応じて溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒の種類は、上記と同じである。

溶媒の使用量は、用いる上記一般式(9)で表される化合物や遷移金属触媒の種類等により異なるため特に限定されないが、一般式(9)で表される化合物に対して、通常0.01~10M、好ましくは0.1~0.5Mの範囲から適宜選択される。

【0277】

反応温度は、用いる上記一般式(9)で表される化合物や遷移金属触媒の種類等により異なるため特に限定されないが、通常0~200℃、好ましくは0~100℃の範囲から適宜選択される。

反応時間は、通常10分~10日、好ましくは1時間~7日の範囲から適宜選択される。

【0278】

リン酸誘導体の製造方法は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行うことができる。不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

【0279】

得られたリン酸誘導体は、そのまま本発明の製造方法に用いても、必要に応じて後処理、精製、単離等を行った後に用いてもよい。後処理、精製、単離等の具体的手段としては、自体公知の手段、例えば、溶媒抽出、液性変換、転溶、塩析、晶出、再結晶、各種クロマトグラフィー等が挙げられる。

【0280】

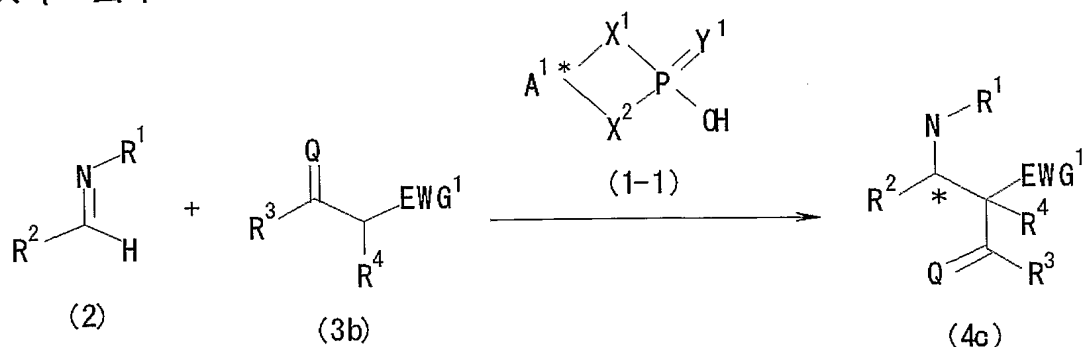
次に、本発明の製造方法をスキームを用いて説明する。

1) イミン化合物と一般式(3)で表される化合物との反応

【0281】

【化72】

スキーム 1



【0282】

スキーム 1 は、それぞれ、イミン化合物として一般式 (2) で表されるイミン化合物を用い、求核性化合物として、一般式 (3) で表される化合物における R⁵ が EWG¹ である一般式 (3b) で表される化合物を用い、一般式 (1) で表されるリン酸誘導体として、一般式 (1-1) で表される光学活性リン酸誘導体を用いて、アミン類として一般式 (4c) で表される光学活性アミン類を得る反応を示した反応式である。

【0283】

即ち、一般式 (2) で表されるイミン化合物と一般式 (3b) で表される化合物とを一般式 (1-1) で表される光学活性リン酸誘導体の存在下で反応させることにより、一般式 (4a) で表される光学活性アミン類を得ることができる。

【0284】

一般式 (2) で表されるイミン化合物と一般式 (3b) で表される化合物の使用量は、用いる一般式 (2) で表されるイミン化合物や一般式 (3b) で表される化合物、及び一般式 (1-1) で表される光学活性リン酸誘導体の種類等により異なるため特に限定されないが、一般式 (2) で表されるイミン化合物に対して、一般式 (3b) で表される化合物を通常 0.9 ~ 2.0 当量、好ましくは 1.0 ~ 1.5 当量の範囲から適宜選択される。

【0285】

本製造方法は、必要に応じて溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、重クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、重アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、tert-ブタノール等の 3 級アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、重ジメチルスルホキシド (ジメチルスルホキシド-d₆ 等) 等のスルホキシド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても 2 種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

溶媒を用いる場合のその使用量は、用いる一般式 (2) で表されるイミン化合物や一般式 (3b) で表される化合物の種類等により異なるため特に限定されないが、一般式 (2) で表されるイミン化合物の基質濃度が通常 0.01 ~ 1 M、好ましくは 0.05 ~ 0.2 M の範囲から適宜選択される。

【0286】

反応温度は、通常 -78 ~ 100 °C、好ましくは 0 ~ 50 °C、より好ましくは室温付近

の範囲から適宜選択される。

反応時間は、通常10分～10日、好ましくは1時間～7日の範囲から適宜選択される。

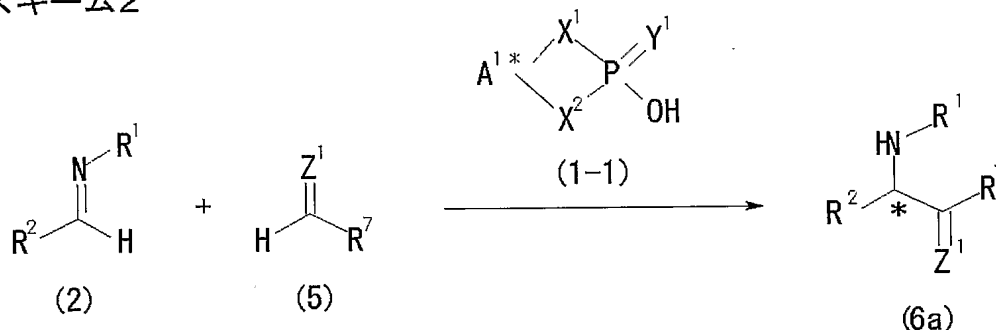
【0287】

2) イミン化合物と一般式(5)で表される化合物との反応

【0288】

【化73】

スキーム2



【0289】

スキーム2は、それぞれ、イミン化合物として一般式(2)で表されるイミン化合物を用い、求核性化合物として一般式(5)で表される化合物を用い、一般式(1)で表されるリン酸誘導体として、一般式(1-1)で表される光学活性リン酸誘導体を用いて、アミン類として一般式(6a)で表される光学活性アミン類を得る反応を示した反応式である。

【0290】

即ち、一般式(2)で表されるイミン化合物と一般式(5)で表される化合物とを一般式(1-1)で表される光学活性リン酸誘導体の存在下で反応させることにより、一般式(6a)で表される光学活性アミン類を得ることができる。

【0291】

一般式(2)で表されるイミン化合物と一般式(5)で表される化合物の使用量は、用いる一般式(2)で表されるイミン化合物や一般式(5)で表される化合物、及び一般式(1-1)で表される光学活性リン酸誘導体の種類等により異なるため特に限定されないが、一般式(2)で表されるイミン化合物に対して、一般式(5)で表される化合物を通常0.9～2.5当量、好ましくは1.0～1.5当量の範囲から適宜選択される。

【0292】

本製造方法は、必要に応じて溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、上記スキーム1で例示した溶媒が挙げられる。

溶媒を用いる場合のその使用量は、用いる一般式(2)で表されるイミン化合物や一般式(5)で表される化合物の種類等により異なるため特に限定されないが、一般式(2)で表されるイミン化合物の基質濃度が通常0.01～1M、好ましくは0.05～0.2Mの範囲から適宜選択される。

【0293】

反応温度は、通常0～100℃、好ましくは0～50℃、より好ましくは室温付近の範囲から適宜選択される。

反応時間は、通常10分～10日、好ましくは1時間～7日の範囲から適宜選択される。

【0294】

上記スキーム1及び2で説明した本発明の製造方法は、不活性ガス雰囲気下で行うことができる。不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

【0295】

得られた光学活性アミン類は、必要に応じて後処理、精製、単離等を行ってもよい。

【0296】

このようにして得られたアミン類は、医薬、農薬等の中間体等に有用である。

【実施例】

【0297】

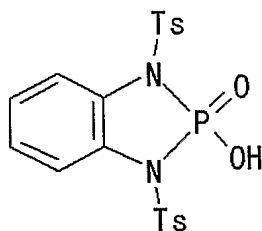
以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0298】

実施例 1. 下記リン酸誘導体 1 の合成

【0299】

【化 74】



リン酸誘導体 1

【0300】

(1) N, N'-ジ p-トルエンスルホニル-1, 2-フェニレンジアミンの合成
1, 2-フェニレンジアミン (0.5 mmol) をピリジン (1 mL) に溶解した溶液に、塩化 p-トルエンスルホン (1.1 mmol) を室温で加え、6 時間攪拌反応させた。反応終了後、反応混合物をジクロロメタンで希釈し、1 N 塩酸を用いて逆抽出してピリジンを除いた。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた固体をブフナーロート上でジエチルエーテルを用いて洗浄し、減圧下で乾燥して目的物を得た。白色固体。収率 > 95 %。

【0301】

(2) リン酸誘導体 1 の合成

窒素下、実施例 1 の (1) で得られた N, N'-ジ p-トルエンスルホニル-1, 2-フェニレンジアミン (0.5 mmol) をピリジン (1 mL) に溶解した溶液に、室温でオキシ塩化リン (0.75 mmol) を滴下した。12 時間攪拌反応させた。反応終了後、水を加え、更に 30 分間攪拌した。得られた懸濁液を酢酸エチルで希釈し、1 N 塩酸を用いて逆抽出によりピリジンを除いた。定法によりカラムクロマトグラフィーを用いて精製して、目的物を得た。白色固体。収率 > 90 %。

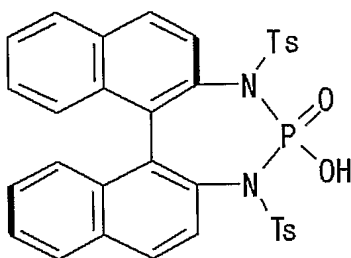
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) δ 2.30 (6 H, s), 6.90 (2 H, m), 7.22 (4 H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$), 7.35 (2 H, m), 8.08 (4 H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$) .

【0302】

実施例 2. 下記光学活性リン酸誘導体 2 の合成

【0303】

【化75】



リン酸誘導体2

【0304】

(1) N, N'-ジp-トルエンスルホニル-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミンの合成

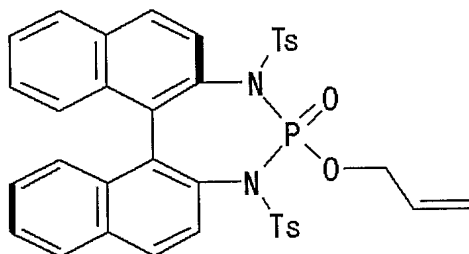
窒素下、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (0.5 mmol) をピリジン (1 mL) に溶解した溶液に、室温で、塩化p-トルエンスルホン (1.1 mmol) を加え、5~12時間時間攪拌反応させた。反応終了後、生成した赤色懸濁液を酢酸エチルで希釈し、1N塩酸により逆抽出してピリジンを除いた。得られた有機相を硫酸ナトリウムにより乾燥し、溶媒を除去し、残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製して、目的物を得た。淡黄色~白色固体。収率>95%。

【0305】

(2) 下記光学活性リン酸エステルの合成

【0306】

【化76】



【0307】

実施例2の(1)で得られたN, N'-ジp-トルエンスルホニル-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (0.1 mmol) を窒素下で、無水テトラヒドロフラン (5 mL) に溶解した溶液を0℃に冷却し、この溶液にジクロロアリロキシホスフィンのテトラヒドロフラン溶液 (0.1M, 2 mL, 0.2 mmol) 及びトリエチルアミン (0.6 mmol) を滴下し、室温で数時間攪拌した後、再度0℃に冷却した。次いで、3%過酸化水素水 (1 mL) を滴下し、0℃で1~2時間攪拌反応させた。反応終了後、有機相を乾燥した後、濃縮し、残渣の固体をカラムクロマトグラフィーにより精製して目的物を得た。淡黄色~白色固体。収率>80%。

【0308】

(3) 光学活性リン酸誘導体2の合成

実施例2の(2)で得られた光学活性リン酸エステル (0.1 mmol) と、トリフェニルホスフィン (0.02 mmol) 及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0.005 mmol) を混合し、窒素雰囲気下で無水テトラヒドロフラン (1.4 mL) を加えた溶液を脱気処理した。この溶液に室温でトリエチルアミン (0.3 mmol) 及び蟻酸 (0.3 mmol) を加え、12時間攪拌反応させた。反応終了後、得られた懸濁液を減圧濃縮後、残渣の固体をカラムクロマトグラフィーにより精製して目的物を得た。収率>80%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270MHz) δ 1.84 (6H, s), 6.24 (4H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 6.87 (2H, d, $J=8.6\text{Hz}$), 7.02 (2H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 7.13 (4H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 7.32 (2H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 7.68 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$), 7.94 (2H, d, $J=8.9\text{Hz}$), 8.10 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$).

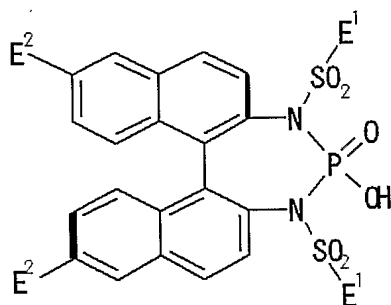
【0309】

実施例3～8. 下記光学活性リン酸誘導体の合成

実施例2において、塩化p-トルエンスルホニルの代わりに、下記表1に示したようなスルホニル化合物を用いた以外は、実施例2と同様にして下記式で表される光学活性リン酸誘導体を製造した。

【0310】

【化77】



【0311】

【表1】

実施例	スルホニル化合物	生成物	収量 / mg	収率 / %
3	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{E}^1 = \text{CF}_3$ $\text{E}^2 = \text{H}$	48.8	80
4	PhSO_2Cl	$\text{E}^1 = \text{Ph}$ $\text{E}^2 = \text{H}$	59.5	95
5	$\beta\text{-Na pSO}_2\text{Cl}$	$\text{E}^1 = \beta\text{-Na p}$ $\text{E}^2 = \text{H}$	67.6	93
6	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{E}^1 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{E}^2 = \text{H}$	63.3	83
7	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{E}^1 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ $\text{E}^2 = \text{H}$	67.3	98
8	$3,5\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{E}^1 = 3,5\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{E}^2 = \text{H}$	79.1	88
9	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{E}^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{E}^2 = \text{Br}$	69.1	85

【0312】

$^1\text{H NMR}$:

実施例3: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270MHz) δ 7.37 (2H, t, $J=8.2\text{Hz}$), 7.45 (2H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 7.60 (2H, t, $J=8.2\text{Hz}$), 7.71 (2H, dd, $J=1.9, 8.2\text{Hz}$), 7.97 (4H, d, $J=8.2\text{Hz}$).

実施例4: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270MHz) δ 6.49-6.55 (4H, m), 6.64 (2H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 6.91 (2H, d, $J=8.1\text{Hz}$)

, 7.05 (2H, t, $J=7.3\text{ Hz}$), 7.24-7.35 (8H, m), 7.71 (2H, d, $J=8.1\text{ Hz}$), 7.90 (2H, d, $J=8.9\text{ Hz}$), 8.03 (2H, d, $J=8.9\text{ Hz}$).

実施例5: 1-(β -Naph): $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 270MHz) δ 6.40 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$), 6.48 (2H, dt, $J=1.1, 7.0\text{ Hz}$), 6.76 (2H, t, $J=7.0\text{ Hz}$), 6.94 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.24 (2H, dd, $J=2.1, 8.9\text{ Hz}$), 7.30 (2H, d, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.33-7.44 (8H, m), 7.67-7.70 (4H, m), 8.82 (2H, d, $J=8.9\text{ Hz}$).

実施例6: $^1\text{H NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}+\text{CDCl}_3$, 270MHz) δ 6.80 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.11 (2H, dt, $J=1.4, 8.0\text{ Hz}$), 7.28 (2H, dt, $J=1.4, 8.0\text{ Hz}$), 7.31 (4H, d, $J=9.1\text{ Hz}$), 7.45 (4H, d, $J=9.1\text{ Hz}$), 7.59 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.81 (2H, d, $J=9.1\text{ Hz}$), 7.85 (2H, d, $J=9.1\text{ Hz}$).

1-(p - CF_3 -Ph): $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 270MHz) δ 6.81 (4H, d, $J=8.1\text{ Hz}$), 6.93 (2H, d, $J=8.6\text{ Hz}$), 7.18 (2H, t, $J=7.0\text{ Hz}$), 7.39-7.44 (6H, m), 7.72-7.79 (6H, m).

実施例7: $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 270MHz) δ 3.57 (6H, s), 6.00 (4H, d, $J=8.9\text{ Hz}$), 6.81 (2H, d, $J=8.6\text{ Hz}$), 7.08 (4H, d, $J=8.9\text{ Hz}$), 7.11 (2H, m), 7.40 (2H, t, $J=7.0\text{ Hz}$), 7.75-7.87 (6H, m).

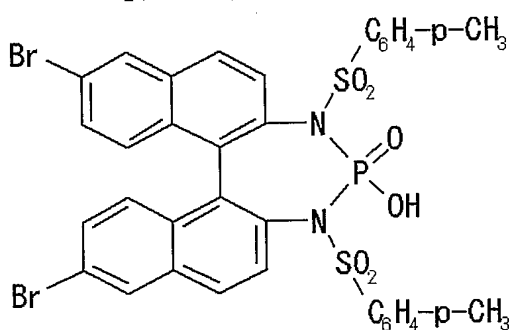
実施例8: $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 270MHz) δ 6.66 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.05 (2H, t, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.34 (2H, t, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.39 (2H, s), 7.70 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.83 (4H, s), 7.93 (4H, br s).

【0313】

実施例9. 下記光学活性リン酸誘導体の合成

【0314】

【化78】



【0315】

実施例2において、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミンの代わりに、6, 6'-ジブromo-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミンを用いた以外は、実施例2と同様にして上記式で表される光学活性リン酸誘導体を製造した。収量: 69.1mg。収率 85%。

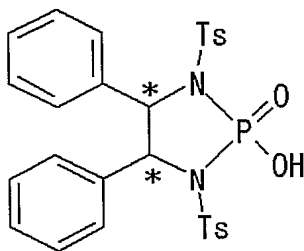
$^1\text{H NMR}$ (acetone- d_6 , 270MHz) δ 2.01 (6H, s), 6.43 (4H, d, $J=8.1\text{ Hz}$), 6.54 (2H, d, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.07 (4H, d, $J=8.1\text{ Hz}$), 7.19 (2H, d, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.95-8.10 (6H, m).

【0316】

実施例 10. 下記光学活性リン酸誘導体の合成

【0317】

【化79】



【0318】

実施例 2 において、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミンの代わりに、(1R, 2S)-ジフェニルエチレンジアミンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして上記式で表される光学活性リン酸誘導体を製造した。収量: 52.4 mg。収率: 90%。

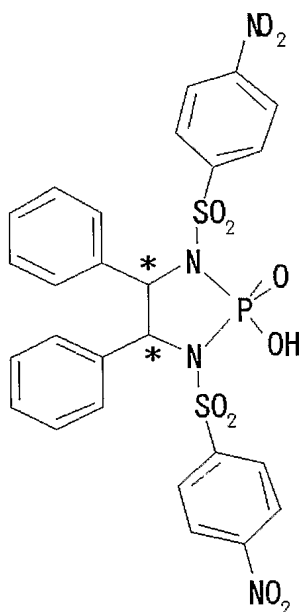
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) δ 2.23 (6H, s), 4.49 (2H, d, $J=13.5$ Hz), 6.95 (4H, d, $J=8.1$ Hz), 7.04 (6H, br), 7.30 (4H, brd, $J=7.6$ Hz), 7.69 (4H, d, $J=8.1$ Hz).

【0319】

実施例 11. 下記光学活性リン酸誘導体の合成

【0320】

【化80】



【0321】

実施例 2 において、塩化 p-トルエンスルホニルの代わりに、塩化 p-ニトロフェニルスルホニルを用いた以外は、実施例 2 と同様にして上記式で表される光学活性リン酸誘導体を製造した。収量: 51.6 mg。収率: 90%。

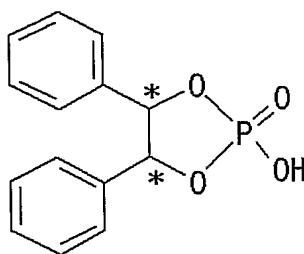
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) δ 4.48 (2H, d, $J=13.2$ Hz), 6.96 (6H, t, $J=3.2$ Hz), 7.44 (4H, m), 7.89-7.96 (8H, m).

【0322】

実施例 12. 下記光学活性リン酸誘導体の合成

【0323】

【化 8 1】



【0324】

実施例 1 の (2) において、N, N' - ジ p - トルエンスルホニル - 1, 2 - フェニレンジアミンの代わりに (1R, 2S) - ジフェニルエチレングリコールを用いた以外は、実施例 1 の (2) と同様にして上記式で表される光学活性リン酸誘導体を製造した。

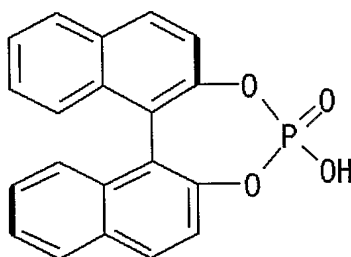
$^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 270 MHz) δ 5.30 (2H, br), 7.14 (4H, br), 7.27 (2H, br), 7.37 (4H, br).

【0325】

実施例 13. 下記光学活性リン酸誘導体の合成

【0326】

【化 8 2】



【0327】

実施例 1 の (2) において、1, 1' - ビナフチル - 2, 2' - ジアミンの代わりに 1, 1' - ビナフチル - 2, 2' - ジオールを用いた以外は、実施例 1 の (2) と同様にして上記式で表される光学活性リン酸誘導体を製造した。

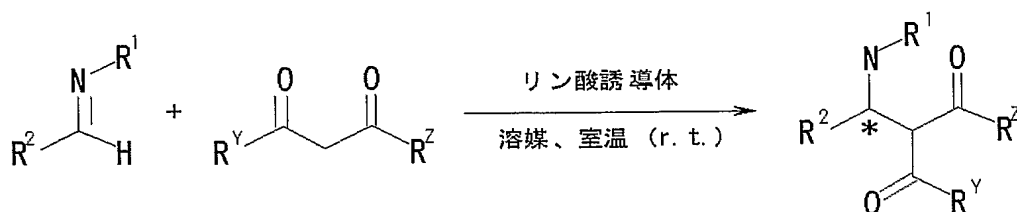
【0328】

実施例 14. 光学活性アミン類の合成

窒素雰囲気下、下記リン酸誘導体 0.002 mmol と 0.1 mmol の各種イミン化合物とを溶媒 800 μL に溶解した溶液に、室温でアセチルアセトン類 0.11 mmol を加え、攪拌反応させた。反応終了後、NMR で反応終了を確認した後、反応溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、目的物を得た。用いた光学活性リン酸誘導体、イミン化合物、反応時間、収量及び収率を下記表 2 ~ 7 に示す。

【0329】

【化 8 3】



【0330】

【表 2】

entry	R ²	R ¹	R ^y , R ^z	リン酸誘導体	溶媒	反応時間	収率 (%)	光学収率 (%)
1	Ph	Bz	Me	achiral	CDCl ₃	10 min	91	-
2	Ph	Bz	Me	1: R = Tf ⁵⁾	CDCl ₃	2.5d	68	14 (f)
3	Ph	Bz	Me	1: R = Ph ⁶⁾	CDCl ₃	6d	50	3 (s)
4	Ph	Bz	Me	1: R = β -Naph	CDCl ₃	6d	69	32 (s)
5	Ph	Bz	Me	1: R = 4-MeOPh	CDCl ₃	6d	68	11 (s)
6	Ph	Bz	Me	1: R = Ts	CDCl ₃	6d	50	41 (f)
7	Ph	Bz	Me	1: R = 4-CF ₃ Ph	CDCl ₃	2.5d	63	4 (s)
8	Ph	Bz	Me	1: R = 4-NO ₂ Ph	CDCl ₃	3d	51	28 (s)
9	Ph	Bz	Me	1: R = 3,5-CF ₃ Ph	CDCl ₃	2.5d	66	5 (f)
10	Ph	Bz	Me	1: R = Ts 6,6'-Br-	CDCl ₃	4d	59	10 (s)
11	Ph	Bz	Me	2: R = H	CDCl ₃	2h	92	20 (s)
12	Ph	Bz	Me	2: R = Ph	CDCl ₃	3d	73	31 (s)
13	Ph	Bz	Me	2: R = β -Naph	CDCl ₃	2d	74	40 (s)
14	Ph	Bz	Me	2: R = 4-MeOPh	CDCl ₃	5d	72	21 (s)
15	Ph	Bz	Me	2: R = 4-MePh	CDCl ₃	4.5d	70	51 (s)
16	Ph	Bz	Me	2: R = 4-t-BuPh	CDCl ₃	3.5d	79	23 (s)
17	Ph	Bz	Me	2: R = 4-PhPh	CDCl ₃	3.5d	81	43 (s)
18	Ph	Bz	Me	2: R = 4-CF ₃ Ph	CDCl ₃	5.5d	77	66 (s)
19	Ph	Bz	Me	2: R = 4-NO ₂ Ph	CDCl ₃	4d	82	14 (s)
20	Ph	Bz	Me	2: R = 3,4,5-F ₃ Ph	CDCl ₃	14h	81	7 (s)
21	Ph	Bz	Me	2: R = 3,5-PhPh	CDCl ₃	1.5d	80	3 (s)
22	Ph	Bz	Me	2: R = 3,5-CF ₃ Ph	CDCl ₃	14h	81	3 (s)
23	Ph	Bz	Me	2: R = OMe	CDCl ₃	5d	70	31 (f)
24	Ph	Bz	Me	2: R = Br	CDCl ₃	6h	99	61 (s)
25	Ph	Bz	Me	2: R = I	CDCl ₃	3d	57	21 (s)

【0331】

【表 3】

entry	R ²	R ¹	R ^y , R ^z	リン酸誘導体	溶媒	反応時間	収率 (%)	光学収率 (%)
26	Ph	Bz	Me	2: R = TPS ⁶⁾	CDCl ₃	7d	79	5 (s)
27	Ph	Bz	Me	2: R = H 8,8'-Br-	CDCl ₃	5d	71	20 (s)
28	Ph	Bz	Me	3: R = Ts	CDCl ₃	2d	83	15 (f)
29	Ph	Bz	Me	3: R = 4-NO ₂ -Ph	CDCl ₃	5d	76	4 (s)
30	Ph	Bz	Me	4: R = Ts	CDCl ₃	1d	87	5 (s)
31	Ph	Bz	Me	5	CDCl ₃	2h	75	3 (f)
32	Ph	Bz	R ^y = Ph, R ^z = H	achiral	CDCl ₃	10min	87	-
33	Ph	Bz	R ^y , R ^z = -(CH ₂) ₃ -	achiral	CDCl ₃	10min	83	-
34	Ph	Bz	Ph	achiral	CDCl ₃	10min	89	-
35	Ph	Bz	R ^y = OMe, R ^z = Me	achiral	CDCl ₃	4h	93	-
36	Ph	Bz	R ^y = NMe ₂ , R ^z = Me	achiral	CDCl ₃	10min	94	-
37	Ph	1-Naphthoyl	Me	achiral	CDCl ₃	20min	90	-
38	Ph	1-Naphthoyl	Me	1: R = β-Naph	CDCl ₃	2.5d	82	11 (s)
39	Ph	1-Naphthoyl	Me	1: R = Ts	CDCl ₃	2.5d	82	33 (s)
40	Ph	1-Naphthoyl	Me	2: R = H	CDCl ₃	20min	88	17 (s)
41	Ph	1-Naphthoyl	Me	2: R = Ph	CDCl ₃	3d	79	21 (s)
42	1-Naphthyl	Bz	Me	achiral	CDCl ₃	20min	95	-
43	1-Naphthyl	Bz	Me	1: R = Ts	CDCl ₃	4d	80	14 (f)
44	Ph	Boc	Me	achiral	CDCl ₃	10min	95	-

【0332】

【表 4】

entry	R ¹	R ²	R ³ , R ⁴	リン酸誘導体	溶媒	反応時間	収率 (%)	光学収率 (%)
51	Ph	Boc	Me	2: R=H	ether ¹⁾	2.5d	58	37 (s)
52	Ph	Boc	Me	2: R=H	THF ⁴⁾	2.5d	63	31 (f)
53	Ph	Boc	Me	2: R=H	CDCl ₃	1.5h	90	51 (s)
54	Ph	Boc	Me	2: R=H	CDCl ₃	17h	87	28 (s)
55	Ph	Boc	Me	2: R=H	CDCl ₃	<4h	93	81 (s)
56	Ph	Boc	Me	2: R=H	CDCl ₃	5h	89	19 (f)
57	Ph	Boc	Me	2: R=H	CDCl ₃	1.5h	92	91 (s)
58	Ph	Boc	Me	2: R=H	トルエン	2h	85	82 (s)
59	Ph	Boc	Me	2: R=H	CH ₂ Cl ₂	2h	88	90 (s)
60	Ph	Boc	Me	2: R=H	¹ Pr ₂ O ²⁾	2h	91	85 (s)
61	Ph	Boc	Me	2: R=H	ether ¹⁾	2h	90	83 (s)
62	Ph	Boc	Me	2: R=H	MeCN ²⁾	2h	78	40 (s)
63	Ph	Boc	Me	2: R=H	THF ⁴⁾	2h	30	19 (s)
64	Ph	Boc	Me	2: R=4-(2-Naph)-Ph	CDCl ₃	10min	98	93 (s)
65	Ph	Boc	Me	2: R=4-(2-Naph)-Ph	トルエン	1h	94	86 (s)
67	Ph	Boc	Me	2: R=4-(2-Naph)-Ph	CH ₂ Cl ₂	1h	99	95 (s)
68	Ph	Boc	Me	2: R=(4-(2-Naph))-Ph	ether ¹⁾	1h	97	88 (s)
69	4-Me O-C6 H4-	Boc	Me	2: R=(4-(2-Naph))-Ph	CH ₂ Cl ₂	1h	93	80
70	4-Me O-C6 H4-	Boc	Me	achiral	CDCl ₃	10min	92	-
71	4-Me -C6H 4-	Boc	Me	2: R=(4-(2-Naph))-Ph	CH ₂ Cl ₂	1h	98	94
72	4-Me -C6H 4-	Boc	Me	achiral	CDCl ₃	10min	93	-

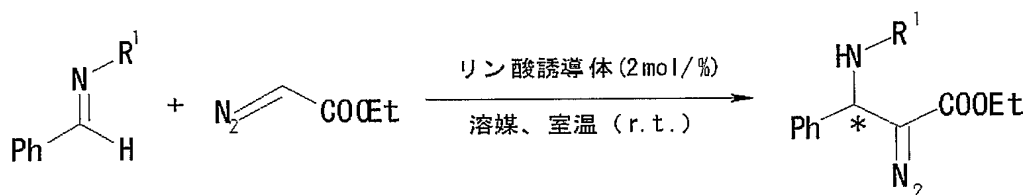
【0333】

【表 5】

entry	R ²	R ¹	R ³ , R ⁴	リン酸誘導体	溶媒	反応時間	収率 (%)	光学収率 (%)
76	4-Br -C ₆ H 4-	Boc	Me	achiral	CDCl ₃	30min	96	-
77	2-Me -C ₆ H 4-	Boc	Me	2: R = 4-(2-Naph) -Ph	CH ₂ Cl ₂	1h	94	93
78	2-Me -C ₆ H 4-	Boc	Me	achiral	CDCl ₃	20min	96	-
79	1-Na phth yl	Boc	Me	2: R = 4-(2-Naph) -Ph	CH ₂ Cl ₂	1h	99	92
80	1-Na phth yl	Boc	Me	achiral	CDCl ₃	20min	99	-
81	Ph	Boc	Me	2: R = 4-CF ₃ Ph	CDCl ₃	1.5h	90	89 (s)
82	Ph	Boc	Me	2: R = 4-NO ₂ Ph	CDCl ₃	1h	92	89 (s)
83	Ph	Boc	Me	2: R = 3,4,5-F ₃ Ph	CDCl ₃	0.5h	98	96 (s)
84	Ph	Boc	Me	2: R = 3,5-PhPh	CDCl ₃	0.6h	87	45 (f)
85	Ph	Boc	Me	2: R = 3,5-CF ₃ Ph	CDCl ₃	1h	90	22 (f)
86	Ph	Boc	Me	2: R = OMe	CDCl ₃	2d	84	10 (s)
87	Ph	Boc	Me	2: R = Br	CDCl ₃	1h	91	>34 (f)
88	Ph	Boc	Me	2: R = I	CDCl ₃	2d	89	31 (s)
89	Ph	Boc	Me	2: R = TPS ³¹	CDCl ₃	2.5d	90	
90	Ph	Boc	Me	2: R = H	CDCl ₃	1d	84	
91	Ph	Boc	R ³ = OMe , R ⁴ = Me	achiral	CDCl ₃	4h	92	-
92	Ph	Boc	R ³ = NMe , R ⁴ = Me	achiral	CDCl ₃	10min	96	-

【0334】

【化84】



【0335】

【表6】

entry	R ¹	リン酸誘導体	溶媒	反応時間	収率(%)	光学収率(%)
1	Bz	achiral	トルエン	1h	27	rac
2	Bz	1: R= Ts	CDCl ₃	7d	61	22 (f)
3	Bz	1: R= Naph	CDCl ₃	6d	58	22 (s)
4	Bz	2: R= H	CDCl ₃	10min	59	5 (f)
5	Bz	2: R= Ph	CDCl ₃	5d	40	23 (f)
6	Bz	2: R= p-OMe-Ph	CDCl ₃	7d	57	9 (f)
7	Bz	2: R= p-Me-Ph	CDCl ₃	4.5d	42	22 (f)
8	Bz	2: R= p- ^t Bu-Ph	CDCl ₃	3.5d	54	5 (f)
9	Bz	2: R= p-Ph-Ph	CDCl ₃	3.5d	62	30 (f)
10	Bz	2: R= p-CF ₃ -Ph	CDCl ₃	3.5d	70	22 (f)
11	Bz	2: R= p-NO ₂ -Ph	CDCl ₃	7d	48	16 (f)
12	Bz	2: R= 3,4,5-F3-Ph	CDCl ₃	4d	52	10 (f)
13	Bz	2: R= 3,5-Me-Ph	CDCl ₃	4d	47	33 (f)
14	Bz	2: R= 3,5-Ph-Ph	CDCl ₃	3d	53	50 (f)
15	Bz	2: R= 3,5-CF ₃ -Ph	CDCl ₃	6d	60	38 (f)
16	Bz	2: R= 3,5-CF ₃ -Ph	ether ¹⁾	2d	58	32 (f)
17	Bz	2: R= 3,5-CF ₃ -Ph	THF ²⁾	2d	39	27 (f)
18	Bz	2: R= β-Naph	CDCl ₃	4d	58	28 (f)
19	Bz	2: R= Br	CDCl ₃	5d	46	31 (f)
20	Bz	2: R= I	CDCl ₃	7d	43	26 (f)
21	Bz	2: R= OMe	CDCl ₃	8d	50	10 (f)
22	Bz	2: R= TPS ⁶⁾	CDCl ₃	11d	52	3 (f)
23	Bz	2: R= Ph ₂ C(OH)	CDCl ₃	4d	61	51 (s)
24	Bz	2: R= Ph ₂ C(OH)	トルエン	3d	31	11 (s)
25	Bz	2: R= Ph ₂ C(OH)	THF ²⁾	3d	25	18 (s)

【0336】

【表7】

entry	R ¹	リン酸誘導体	溶媒	反応時間	収率(%)	光学収率(%)
26	Bz	2: R= H 6,8'-Br-	CDCl ₃	7d	46	7 (s)
27	α-Naph	achiral	トルエン	1h	30	rac
28	α-Naph	2: R= 3,5- ^t Bu-Ph	CDCl ₃	3d	68	58 (s)
29	α-Naph	2: R= 3,5-Ph-Ph	CDCl ₃	4.5d	68	70 (s)
30	α-Naph	2: R= Ph ₂ C(OH)	CDCl ₃	4.5d	52	72 (f)
31	β-naph	achiral	トルエン	1h	34	rac
32	β-Naph	2: R= 3,5-Ph-Ph	CDCl ₃	3d	52	48 (s)
33	Boc	achiral	CDCl ₃	10min	37	rac
34	Boc	2: R= H	CDCl ₃	10min	90	8 (f)
35	Boc	2: R= Ph	CDCl ₃	5d	46	14 (f)
36	Boc	2: R= p-OMe-Ph	CDCl ₃	6d	40	2 (s)
37	Boc	2: R= p-Me-Ph	CDCl ₃	4d	46	13 (f)
38	Boc	2: R= p- ^t Bu-Ph	CDCl ₃	3d	48	36 (f)
39	Boc	2: R= p-Ph-Ph	CDCl ₃	4h	60	8 (f)
40	Boc	2: R= p-CF ₃ -Ph	CDCl ₃	3d	44	12 (f)
41	Boc	2: R= p-NO ₂ -Ph	CDCl ₃	6d	31	2 (f)
42	Boc	2: R= 3,4,5-F3-Ph	CDCl ₃	4d	51	9 (f)
43	Boc	2: R= 3,5-Ph-Ph	CDCl ₃	1d	67	8 (f)
44	Boc	2: R= 3,5-CF ₃ -Ph	CDCl ₃	3d	50	9 (s)
45	Boc	2: R= β-Naph	CDCl ₃	2d	49	8 (f)
46	Boc	2: R= Br	CDCl ₃	6d	48	26 (f)
47	Boc	2: R= I	CDCl ₃	3d	59	18 (f)
48	Boc	2: R= H 6,8'-Br-	CDCl ₃	7d	37	20 (s)

【0337】

尚、上記表における反応時間において、minは分を、hは時間を、dは日数を夫々示

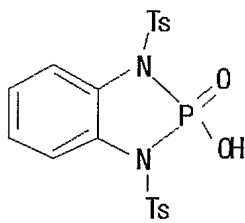
す。また、上記表中の 1) ~ 4) は以下の通りである。

1) : ジエチルエーテル、2) ジイソプロピルエーテル、3) アセトニトリル、4) テトラヒドロフラン、5) トリフルオロメチル、6) トリフェニルシリル。

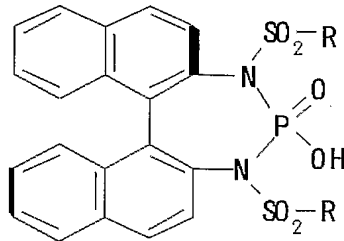
リン酸誘導体:

【0338】

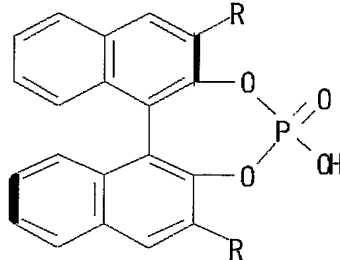
【化85】



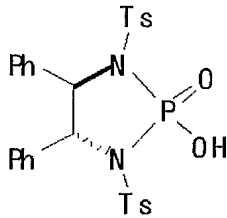
achiral



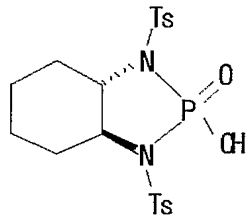
1



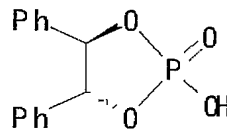
2



3



4



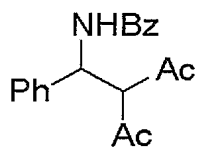
5

【0339】

生成物の NMR 及び融点:

【0340】

【化86】

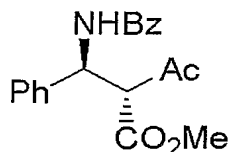


【0341】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 2.10 (3H, s), 2.30 (3H, s), 4.90 (1H, d, $J = 5.1\text{Hz}$), 6.04 (1H, dd, $J = 5.1, 9.2\text{Hz}$), 7.20-7.30 (1H, m), 7.31 (4H, d, $J = 4.1\text{Hz}$), 7.41 (2H, tt, $J = 1.6, 7.3\text{Hz}$), 7.50 (1H, tt, $J = 1.6, 7.3\text{Hz}$), 7.78 (2H, dt, $J = 1.6, 7.3\text{Hz}$), 7.93 (1H, brd, $J = 9.2\text{Hz}$). Melting point; 193-194°C.

【0342】

【化87】

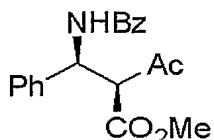


【0343】

major isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 2.38 (3H, s), 3.66 (3H, s), 4.15 (1H, d, $J = 3.8\text{Hz}$), 6.09 (1H, dd, $J = 3.8, 9.5\text{Hz}$), 7.22-7.33 (5H, m), 7.39-7.54 (3H, m), 7.78-7.83 (2H, m), 8.14 (1H, brd, $J = 9.5\text{Hz}$). Melting point (diastereo-mixture); 158°C.

【0344】

【化 8 8】

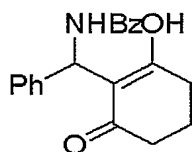


【0 3 4 5】

minor isomer: ¹H NMR (CDCl₃, 270MHz) d 2.15(3H, s), 3.70(3H, s), 4.20(1H, d, J = 4.9Hz), 5.94(1H, dd, J = 4.9, 8.6Hz), 7.22-7.33(5H, m), 7.39-7.54(3H, m), 7.78-7.83(2H, m), 7.87(1H, brd, J = 8.6Hz). Melting point (diastereo-mixture); 158°C.

【0 3 4 6】

【化 8 9】

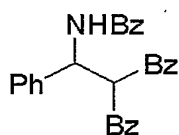


【0 3 4 7】

¹H NMR (CDCl₃, 270MHz) d 1.95(2H, brquin, J = 6.5 Hz), 2.33(2H, brt, J = 6.5Hz), 2.64(2H, brt, J = 6.5Hz), 6.59(1H, d, J = 9.5Hz), 7.16-7.29(3H, m), 7.38-7.55(5H, m), 7.87(2H, d, J = 8.4Hz), 8.93(1H, brd, J = 9.5Hz), 11.27 (1H, br). Melting point; 208-209°C.

【0 3 4 8】

【化 9 0】

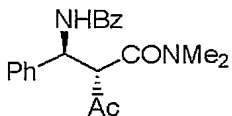


【0 3 4 9】

¹H NMR (CDCl₃, 270MHz) d 6.08(1H, dd, J = 3.2, 8.1Hz), 6.10 (1H, s), 7.17-7.56(13H, m), 7.64(1H, td, J = 1.4, 7.3Hz), 7.79(2H, td, J = 1.4, 8.1Hz), 7.84(2H, td, J = 1.4, 6.5Hz), 8.06(2H, td, J = 1.6, 7.3Hz), 8.52(1H, d, J = 8.1Hz). Melting point; 222°C.

【0 3 5 0】

【化 9 1】

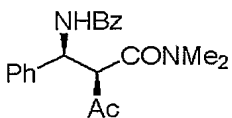


【0 3 5 1】

major isomer: ¹H NMR (CDCl₃, 270MHz) d 2.16(3H, s), 2.80(3H, s), 3.01(3H, s), 4.34(1H, d, J = 7.3Hz), 5.90(1H, dd, J = 7.0, 9.2Hz), 7.14-7.46(8H, m), 7.82 (2H, td, J = 1.6, 7.0Hz), amide proton was not detected. Melting point (diastereo-mixture); 69-71°C.

【0 3 5 2】

【化 9 2】

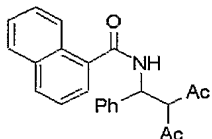


【0 3 5 3】

minor isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 2.29(3H, s), 2.59(3H, s), 2.84(3H, s), 4.11(1H, d, $J = 3.2\text{Hz}$), 5.97(1H, dd, $J = 3.2, 8.1\text{Hz}$), 7.14-7.46(8H, m), 7.82(2H, t d, $J = 1.6, 6.8\text{Hz}$), 9.13 (1H, brd, $J = 8.1\text{Hz}$). Melting point (diastereo-mixture); 69-71°C.

【0354】

【化93】

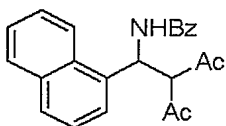


【0355】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 2.13(3H, s), 2.38(3H, s), 4.42(1H, d, $J = 5.4\text{Hz}$), 6.17(1H, dd, $J = 5.4, 9.5\text{Hz}$), 7.24-7.36(5H, m), 7.42(1H, d, $J = 7.3\text{Hz}$), 7.44-7.53(2H, m), 7.55(1H, br), 7.59(1H, dd, $J = 1.4, 7.0\text{Hz}$), 7.84(1H, m), 7.91(1H, d, $J = 8.1\text{Hz}$), 8.21(1H, m).

【0356】

【化94】

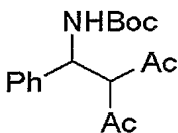


【0357】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.95(3H, s), 2.45(3H, s), 4.53(1H, d, $J = 4.3\text{Hz}$), 6.81(1H, dd, $J = 4.3, 8.9\text{Hz}$), 7.36-7.56(6H, m), 7.64(1H, dt, $J = 1.4, 7.0\text{Hz}$), 7.60-7.85(3H, m), 7.89(1H, d, $J = 8.6\text{Hz}$), 8.21 (1H, d, $J = 8.6\text{Hz}$).

【0358】

【化95】

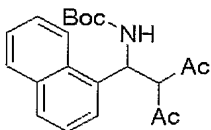


【0359】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.37(9H, s), 2.09(3H, s), 2.17(3H, brs), 4.18 (1H, d, $J = 6.8\text{Hz}$), 5.46 (1H, br), 5.73(1H, br), 7.20-7.34(5H, m). Melting point; 176°C.

【0360】

【化96】

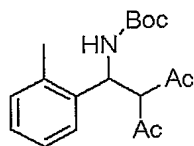


【0361】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.37(9H, s), 1.96(3H, s), 2.30(3H, s), 4.40(1H, d, $J = 5.4\text{Hz}$), 6.16 (1H, brs), 6.29(1H, brs), 7.37-7.44(2H, m), 7.50(1H, t, $J = 6.8\text{Hz}$), 7.59(1H, dt, $J = 1.4, 6.8\text{Hz}$), 7.70-7.80(1H, m), 7.86(1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 8.16(1H, d, $J = 8.4\text{Hz}$).

【0362】

【化 97】

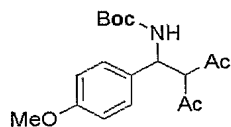


【0363】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.35(9H, s), 2.11 (6H, s), 2.48(3H, s), 4.11(1H, d, $J = 7.0\text{Hz}$), 5.66(2H, brs), 7.13-7.16(4H, m).

【0364】

【化 98】

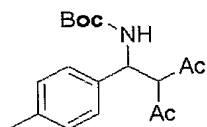


【0365】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.39(9H, s), 2.10(3H, s), 2.12(3H, s), 3.75(3H, s), 4.15(1H, d, $J = 7.0\text{Hz}$), 5.40(1H, brs), 5.65(1H, brs), 6.81(2H, d, $J = 8.5\text{Hz}$), 7.16(2H, d, $J = 8.5\text{Hz}$).

【0366】

【化 99】

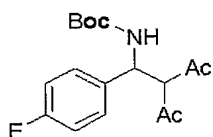


【0367】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.36(9H, s), 2.10(3H, s), 2.15(3H, s), 2.28(1H, d, $J = 5.4\text{Hz}$), 4.17(1H, d, $J = 7.0\text{Hz}$), 5.43(1H, brs), 5.70(1H, brs), 7.07-7.15(4H, m).

【0368】

【化 100】

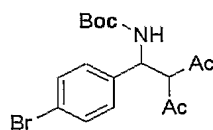


【0369】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.36(9H, s), 2.09(3H, s), 2.16(3H, s), 4.15(1H, d, $J = 6.8\text{Hz}$), 5.42(1H, brs), 5.47(1H, brs), 6.94-7.03(2H, m), 7.19-7.26(2H, m).

【0370】

【化 101】

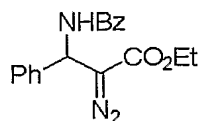


【0371】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) d 1.37 (9H, s), 2.08 (3H, s), 2.19 (3H, s), 4.14 (1H, d, $J = 6.2\text{Hz}$), 5.41 (1H, brs), 5.79 (1H, brs), 7.14 (2H, d, $J = 8.5\text{Hz}$), 7.42 (2H, d, $J = 8.5\text{Hz}$).

【0372】

【化102】

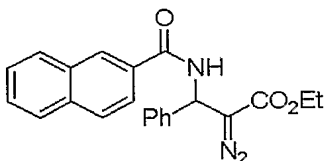


【0373】

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 1.27 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 4.25 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.20 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.28 - 7.56 (9H, m), 7.84 (2H, d, $J = 5.9$ Hz).

【0374】

【化103】

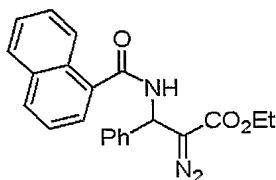


【0375】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) δ 1.28 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 4.27 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.27 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.33-7.61 (8H, m), 7.87-7.96 (4H, m), 8.36 (1H, s).

【0376】

【化104】

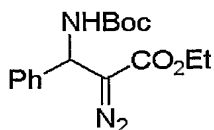


【0377】

^1H NMR (CDCl_3 , 270MHz) δ 1.28 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 4.26 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.30-7.58 (9H, m), 7.68 (1H, d, $J = 7.0$ Hz), 7.87-7.96 (2H, m), 8.37 (1H, d, $J = 9.4$ Hz).

【0378】

【化105】



【0379】

^1H NMR (270MHz, CDCl_3) δ 1.25 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.45 (9H, s), 4.22 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 5.39 (1H, brs), 5.39 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 7.25 - 7.41 (5H, m).

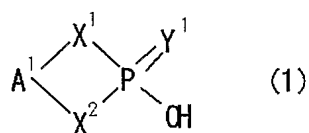
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、特別な後処理等を必要とせずに、収率及び光学純度よく医薬、農薬等の中間体等として有用なアミン類、特に光学活性アミン類の製造方法及び該アミン類等を製造するのに有用なリン酸誘導体、特に光学活性リン酸誘導体の提供。

【解決手段】 イミン化合物と求核性化合物（但し、トリアルキルシリルビニルエーテル類を除く。）とを一般式（1）

【化1】



（式中、A¹ はスペーサーを示し、X¹ 及び X² は夫々独立して、二価の非金属原子又は二価の非金属原子団を示し、Y¹ は酸素原子又は硫黄原子を示す。）で表されるリン酸誘導体の存在下で反応させることを特徴とする、アミン類の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 1 7 7 2 5
受付番号	5 0 4 0 0 1 2 6 8 2 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 1 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 1月26日

特願 2 0 0 4 - 0 1 7 7 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 9 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 3 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 号

氏 名

高砂香料工業株式会社